

**Charakterisierung hoch belasteter amorpher  
wasserstoffhaltiger Kohlenstoffbeschichtungen zur  
tribologischen Anwendung auf Ventiltriebskomponenten**

Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften

eingereicht an der  
Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg

vorgelegt von  
Jasmin A. Seitz

Augsburg, August 2012

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker  
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ursel Fantz

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2012

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung und Charakterisierung amorpher Kohlenwasserstoffschichten (DLC) für den Einsatz als Verschleißschutz auf Ventiltriebskomponenten. Neben der Verschleißoptimierung wird das Potential der Beschichtungen zur Reibungsreduktion im Verbrennungsmotor analysiert.

Die Untersuchung der Hartstoffbeschichtungen beinhaltet die Betrachtung von Einzelheiten des plasmagestützten Herstellungsprozesses mittels optischer Emissionsspektroskopie sowie eine ausführliche Analyse der Schichteigenschaften. Anhand des Einflusses von Dotierungen mit Stickstoff und Silizium werden die strukturellen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften der wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten im Detail untersucht. Hierfür werden neben optischen und taktilen Methoden ebenso zerstörende Prüfverfahren eingesetzt. Besonderes Augenmerk liegt auf der tribologischen Charakterisierung, welche anhand eines Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometers und eines Zylinderkopf-Komponentenprüfstandes durchgeführt wird. Auf diese Weise gelingt eine Charakterisierung der untersuchten Schichten beginnend beim Abscheideprozess, über die physikalischen Eigenschaften, dem Reib- und Verschleißverhalten im Labormaßstab, bis hin zur Betrachtung in der Anwendung.

Der direkte Vergleich von Ergebnissen sowohl aus Testmethoden im Labormaßstab als auch aus der Anwendung im Zylinderkopf ermöglichen es, eine Optimierung der Verschleißschutzschichten und eine Anpassung der Beschichtung an das tribologische System vorzunehmen. Gleichzeitig werden die Schwierigkeiten der Übertragbarkeit zwischen unterschiedlichen tribologischen Systemen aufgedeckt. Insgesamt wird eine Erhöhung der Verschleißresistenz bei simultaner Reibungsreduktion im betrachteten Zylinderkopf realisiert.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Diamantähnlicher Kohlenstoff . . . . .	3
2.1.1 Eigenschaften . . . . .	4
2.1.2 Herstellungsverfahren . . . . .	7
2.1.3 Einsatzgebiete . . . . .	10
2.2 Niedertemperaturplasmen . . . . .	12
2.2.1 Allgemeine Plasmakenngrößen . . . . .	12
2.2.2 Plasmaparameter . . . . .	13
2.2.3 Optische Plasmaemissionsspektroskopie . . . . .	15
2.3 Tribologie . . . . .	16
2.3.1 Reibung . . . . .	17
2.3.2 Verschleiß . . . . .	23
<b>3 Experimenteller Aufbau</b>	<b>27</b>
3.1 Herstellung . . . . .	27
3.1.1 Substrate . . . . .	27
3.1.2 Probenpräparation . . . . .	30
3.1.3 Emissionsspektroskopie im Herstellungsprozess . . . . .	32
3.2 Analysemethoden . . . . .	36
3.2.1 Strukturaufklärung . . . . .	36
3.2.2 Mechanische Charakterisierung . . . . .	41
3.3 Tribologische Untersuchung . . . . .	45
3.3.1 Schwing- Reib- Verschleiß- Tribometer . . . . .	46

---

3.3.2	Tribologiemesszelle . . . . .	47
3.3.3	Komponentenprüfstand . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>53</b>
4.1	Charakterisierung des Prozessplasmas . . . . .	53
4.1.1	Voruntersuchung . . . . .	53
4.1.2	Übertragbarkeit . . . . .	60
4.1.3	Prozessplasma . . . . .	62
4.2	Schichtcharakterisierung . . . . .	66
4.2.1	Zusammensetzung . . . . .	66
4.2.2	Strukturanalyse . . . . .	69
4.2.3	Mechanische Eigenschaften . . . . .	77
4.3	Tribologische Charakterisierung . . . . .	84
4.3.1	Einflussfaktoren . . . . .	85
4.3.2	Analyse im Labormaßstab . . . . .	92
4.3.3	Tribologische Anwendung . . . . .	101
4.4	Diskussion . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>

# Kapitel 1

## Einleitung und Zielsetzung

Die Schonung endlicher, nicht nachwachsender Rohstoffe sowie die Reduktion des Schadstoffausstoßes aktueller Verbrennungsmotoren erfordern eine Weiterentwicklung bestehender Konzepte in der Fahrzeugindustrie. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Erhöhung der Lebensdauer mechanischer Komponenten bei gleichzeitiger Reibungsreduktion im tribologischen Kontakt. Ein Lösungsansatz für die Erreichung der gesetzten Ziele ist in der Beschichtung von Schlüsselkomponenten im Motor mit reibungsreduzierenden Hartstoffschichten zu finden.

In der vorliegenden Arbeit werden diamantähnliche Kohlenstoffbeschichtungen unter tribologischer Belastung untersucht. Diese sind bekannt für ihre hohe Härte sowie ihr Potential, die Systemreibung zu verringern, weswegen sie bereits eine breite industrielle Anwendung finden. Um die Widerstandsfähigkeit der Hartstoffbeschichtungen im Motor zu testen, werden sie am Beispiel einer hoch belasteten Komponente im geschmierten Kontakt des BMW S 1000 RR Motorrad-Zylinderkopfs erprobt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Beschichtung von Ventiltriebskomponenten - vorrangig von Schlepphebeln, deren Gestaltung und Auslegung eine große Bedeutung zukommt.

Das herausgegriffene Bauteil wird bereits in der Serienanwendung beschichtet, stößt jedoch an die Grenzen seiner Belastbarkeit. Geringfügige Eingriffe in das Gesamtsystem, wie beispielsweise Änderungen der Schmiermittelzusammensetzung, bewirken eine Abnahme der Verschleißresistenz der eingesetzten Schutzschicht. Eine gezielte Weiterentwicklung der Hartstoffbeschichtung, die ein erweitertes Verständnis der Zusammenhänge erfordert, ist deswegen unerlässlich.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine an die Anforderungen des Schlepphebels angepasste, stabile, amorphe Kohlenwasserstoffbeschichtung zu entwickeln, wobei die Optimierung der Verschleißbeständigkeit im Vordergrund steht. Das Hauptaugenmerk liegt auf der mechanischen und tribologischen Charakterisierung der Beschichtungen, in welche die Ermittlung materialwissenschaftlicher Eigenschaften einbezogen wird. Um den Entwicklungsprozess zu verbessern, wird

die Übertragbarkeit der Einflussparameter im Motor auf Messmethoden im Labormaßstab untersucht. Dies ist anhand von Dotierung der amorphen Kohlenwasserstoffbeschichtungen mit unterschiedlichen Elementen möglich, da hierdurch leichte Modifikationen der Struktur sowie des Verhaltens im Belastungszustand induziert werden. Die optimierte Beschichtung soll der mechanischen Belastung standhalten und das Bauteil vor Verschleiß schützen. Darüber hinaus soll eine Senkung des Verbrauchs über dem gesamten Drehzahlbereich erzielt werden.

Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen diamantähnlicher amorpher Kohlenwasserstoffschichten und deren Herstellung mittels plasmagestützter Gasphasenabscheidung vorgestellt. Im weiteren Verlauf wird die Thematik der Tribologie mit den Teilgebieten der Reibung und des Verschleißes näher betrachtet. Die Bestimmung der zugehörigen Größen wird neben weiteren Untersuchungsmethoden in der Betrachtung des experimentellen Aufbaus erneut aufgegriffen. Daran schließt sich die Evaluation der Schichten an, welche mittels Labortests und anwendungsbezogener Prüfstandtests erfolgt. Auf diese Weise gelingt eine Charakterisierung der untersuchten Schichten beginnend beim Abscheideprozess, über die physikalischen Eigenschaften, dem Reib- und Verschleißverhalten im Labormaßstab, bis hin zur Betrachtung in der Anwendung. Die abschließende Diskussion und Zusammenfassung der Resultate runden die Arbeit ab.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Die Basis für diamantähnliche Kohlenstoffschichten bildet elementarer Kohlenstoff. Dabei sind die Schichteigenschaften, welche das Einsatzgebiet festlegen, durch den Beschichtungsprozess beeinflusst, weswegen es von Interesse ist, dieses Verfahren zu optimieren. Eine Möglichkeit, das plasmabasierte Herstellungsverfahren zu untersuchen und damit die zur Optimierung geeigneten Beschichtungsparameter zu ermitteln, bietet die optische Plasmaemissionsspektroskopie. In dieser Arbeit werden amorphe Kohlenstoffschichten im Hinblick auf ihren tribologischen Einsatz als Hartstoffschicht auf einer Motorkomponente entwickelt und untersucht. Um die Eignung in dieser industriellen Anwendung beurteilen zu können, ist eine Betrachtung der tribologischen Eigenschaften nötig, welche sich vorrangig auf Reibung und Verschleiß der Hartstoffschichten konzentriert.

### 2.1 Diamantähnlicher Kohlenstoff

Kohlenstoff ist eines der häufigsten Elemente in molekularen Verbindungen, das je nach seinen Bindungsverhältnissen sehr unterschiedliche Erscheinungsformen und Eigenschaften aufweist. Infolge variabler Möglichkeiten in der synthetischen Herstellung organischer Verbindungen hat er viele Anwendungen in der Industrie gefunden. Ein Einsatzgebiet stellt die Verwendung als amorpher Kohlenstoff in Form dünner Schichten dar.

Die Eigenschaften der DLC-Beschichtungen (DLC: **D**iamond-**l**ike **c**arbon; Diamantähnlicher Kohlenstoff) werden bereits seit sechs Jahrzehnten untersucht [Sch53, AC71]. Heute finden sie vor allem in der industriellen Anwendung ein stetig wachsendes Interesse [DE08a]. Dies ist begründet durch die herausragenden physikalischen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften, welche nachfolgend betrachtet werden.

### 2.1.1 Eigenschaften

In der Natur tritt elementarer Kohlenstoff in den Modifikationen des Diamant und Grafit auf, welche sich in ihrer Hybridisation und den damit verbundenen Eigenschaften unterscheiden. Durch die vier kovalenten  $\sigma$ -Bindungen jedes Kohlenstoffatoms im Diamant entsteht ein extrem harter Isolator. Die  $sp^3$ -Hybridisierung bewirkt eine tetraedrische Bindung der Kohlenstoffe (vgl. Abb. 2.1), welche zu einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc) führt. Somit zeichnet sich der transparente Diamant durch seine hohe Härte, Wärmeleitfähigkeit und Stabilität aus. Im Grafit dagegen liegt eine  $sp^2$ -Hybridisierung vor. Dabei bildet jedes Kohlenstoffatom drei  $\sigma$ -Bindungen aus, wodurch planare Schichten von Sechsecken entstehen. Zusätzlich steht ein p-Orbital senkrecht zur planaren Ebene, welches durch Überlagerung ein ausgedehntes  $\pi$ -Bindungssystem bildet. Dieses hält die parallel gestapelten Ebenen über schwache van-der-Waals Kräfte zusammen, wodurch sich eine hexagonale Kristallstruktur (hcp) ausbildet. Die Bindungsstruktur (vgl. Abb. 2.1) führt zu einem stark anisotropen Verhalten des Graphits. Sowohl die mechanischen und elektrischen als auch die thermischen Eigenschaften des weichen, schwarzen Festkörpers zeigen eine hohe Anisotropie. Positiv auf das tribologische Verhalten wirkt sich die hohe Beweglichkeit der planaren Ebenen gegeneinander aus. [Mor01]

Grundlegend untersucht oder industriell genutzt werden die Eigenschaften des Kohlenstoffs z.B. im amorphen Kohlenstoff, Kohlenstofffasern, Kohlenstoffnanoröhren oder Graphen [Iij91, NGM<sup>+</sup>04]. Im amorphen Kohlenstoff liegen die beiden genannten Hybridisierungen in unterschiedlichen prozentualen Zusammensetzungen und regelloser Anordnung vor. Dabei tritt neben der Nahordnung, welche die Bindung nächster Nachbarn einbezieht, auch eine Ordnung mittlerer Reichweite auf, die ein signifikantes Ausbilden von Clustern hervorruft [RO87]. Aufgrund dieses weiter gefassten Ordnungsbegriffs weichen die Kohlenstoffschichten im engeren Sinne von einem amorphen Festkörper ab, werden aber dennoch weiterhin als solche bezeichnet. Daneben tritt auch die typischerweise zu vernachlässigende  $sp^1$ -Hybridisierung auf [SB05], welche zur Bildung von eindimensionalen Ketten führt. Im Bereich der DLC-Schichten wird unterschieden zwischen wasserstofffreien (a-C) und wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H). Diese werden zusätzlich anhand ihrer Hybridisierung unterteilt in tetraedrische wasserstofffreie, amorphe Kohlenstoffschichten (ta-C), welche überwiegend aus  $sp^3$ -Hybridisierungen bestehen, und vorrangig  $sp^2$ -hybridisierte amorphe Kohlenstoffe a-C(:H) (vgl. z.B. [VDI05]). Eine Übersicht zu den variierenden Zusammensetzungen und deren Einordnung zeigt Abbildung 2.1. Das ternäre Phasendiagramm ermöglicht eine Klassifikation der amorphen Kohlenstoffe anhand ihrer Zusammensetzung, erlaubt darüber hinaus jedoch keine vollständige strukturelle Beschreibung. Die in dieser Arbeit untersuchten diamantartigen Koh-

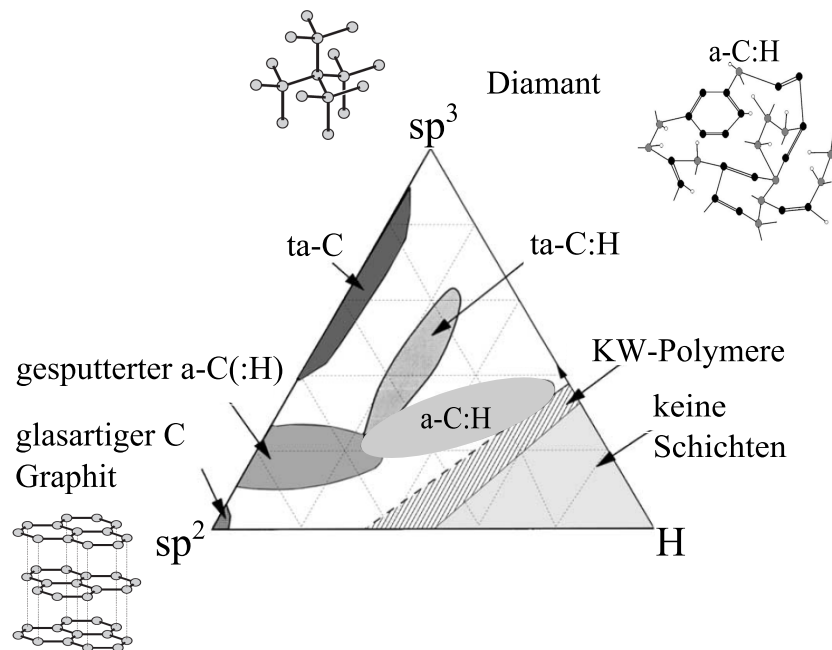


Abbildung 2.1: Ternäres Phasendiagramm mit den Strukturmodellen von Diamant, Graphit und a-C:H zur Einordnung amorpher Kohlenstoffe nach deren Bindungsverhältnis und Wasserstoffgehalt. (Für a-C:H-Gitter gilt: Schwarze Kreise:  $sp^2$ -koordiniert, graue Kreise:  $sp^3$ -koordiniert, offene Ringe: H-Atome.) [JM93, VDI05, SB05]

lenstoffschichten sind im Bereich der a-C:H-Beschichtungen, im mittleren Feld des Phasendiagramms, einzuordnen.

Die strukturellen Unterschiede finden sich in den Eigenschaften der amorphen Kohlenstoffschichten wieder. Tabelle 2.1 fasst ausgewählte Charakteristika sowohl der kristallinen als auch zweier amorpher Modifikationen zusammen. Mit steigendem  $sp^3$ -Gehalt nimmt aufgrund der wachsenden Anzahl kovalenter Bindungen die Härte und der Elastizitätsmodul zu. Daneben wirkt sich auch der Ordnungsgrad entscheidend auf diese mechanischen Eigenschaften aus. Im Hinblick auf die Dichte gewinnt neben dem enthaltenen Wasserstoff, welcher freie Bindungen absättigt, vor allem der Bindungstyp der C–C-Bindungen, als grafitische Ringe oder olefine Ketten, an Bedeutung. Häufig geht eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften mit einer Erhöhung der inneren Spannungen einher. Somit weisen ta-C-Beschichtungen unter den amorphen Kohlenstoffen meist die größten inneren Spannungen auf. Dies ist begründet durch den Wachstumsprozess, in welchem hohe Spannungen zur Stabilisierung der  $sp^3$ -Phase nötig sind. Eine weiterführende Betrachtung der mechanischen Eigenschaften amorpher Kohlenstoffe wird beispielsweise von Robertson oder Lemoine et al. [Rob92, LQMM08] vorgenommen.

Tabelle 2.1: Eigenschaften unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen im direkten Vergleich nach [DE08b, Rob92, SB05, VDI05].

	Grafit	a-C:H	ta-C	Diamant
sp <sup>3</sup> -Anteil [%]	0	30 - 75	75 - 88	100
Wasserstoffanteil [at.%]	0	10 - 40	0 - 3	0 - 0,01
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,267	1,6 - 2,2	2,7 - 3,3	3,515
Härte [GPa]	0,2 - 2	10 - 40	40 - 90	~100
Elastizitätsmodul [GPa]	10	100 - 300	300 - 500	1000
Verschleißschutz		+	++	++
Reibungsreduzierung		++	+	++

Die vorwiegend sehr harten ta-C-Schichten eignen sich, ebenso wie kristalline Diamantschichten zur Minimierung des Substratverschleißes. Aufgrund der hohen Härte wird ein starker Gegenkörperverschleiß im tribologischen Kontakt hervorgerufen, weswegen häufig bei der Beschichtung nur eines Reibpartners auf weichere a-C:H-Schichten zurückgegriffen wird. Darüber hinaus können wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten durch ihre hohe Elastizität plastischen Verformungen des Substrats besser folgen als sprödere ta-C-Beschichtungen. Vor allem in Kontakten mit hoher Wahrscheinlichkeit für Oberflächenzerrüttungen werden somit bevorzugt a-C:H-Beschichtungen eingesetzt.

DLC-Beschichtungen zeichnen sich durch ihr großes Potential zur Reibungsminimierung aus und weisen generell geringere Reibwerte als die meisten Festkörper auf. Abhängig von den Umgebungsbedingungen und den eingesetzten Schmiermedien werden Reibwerte im Bereich zwischen 0,01 und 0,7 für wasserstoffhaltige und von 0,05 bis 0,7 für wasserstofffreie DLC-Schichten angegeben. Daneben führt ein Anstieg der Luftfeuchtigkeit im Allgemeinen zur Abnahme des Reibwerts von ta-C-Beschichtungen und Zunahme des Reibwerts von a-C:H-Schichten. [RH08]

Um die tribologischen Eigenschaften der DLC-Beschichtung im Einzelnen beurteilen zu können, ist die Betrachtung des Gesamtsystems unerlässlich (vgl. Kap. 2.3). Sowohl Substrat und Schmiermedium als auch die Wechselwirkung mit der Umgebung nehmen großen Einfluss auf diese Charakteristika, wodurch sie im Hinblick auf ihre Anwendung kaum verallgemeinernd betrachtet werden können.

Mit Hilfe unterschiedlicher Dotierungselemente können die Schichteigenschaften variiert und optimiert werden. Häufig eingesetzte Materialien zur Dotierung sind, neben zahlreichen Metallen, die Elemente Silizium (Si), Fluor (F) und Stickstoff (N). Sie werden verwendet, um sowohl innere Spannungen, die Oberflächenenergie, den Reibwert und den Verschleiß zu reduzieren als auch die elektrischen Eigenschaften zu modifizieren [Gri99]. In dieser Arbeit werden



die Si- und N-Dotierung näher betrachtet, welche einen variierenden Einfluss auf die DLC-Eigenschaften zeigen. Silizium bewirkt eine Reduktion der Oberflächenenergie und der inneren Spannungen, sowie der damit verknüpften Härte und des Elastizitätsmoduls. Hauptsächlich bei kleinen Pressungen wirkt sich ein Si-Anteil in der Schicht positiv auf Reibwert und Verschleiß aus. Hin zu größeren Pressungen im tribologischen Kontakt zeigen siliziumdotierte Schichten aufgrund des großen Verschleißes höhere Reibwerte als undotierte Beschichtungen [MJE<sup>+</sup>93]. Insgesamt beeinflusst Silizium die Schichteigenschaften stark. Im Gegensatz zum Silizium erhöht Stickstoff die Oberflächenenergie [GBTD95]. Die gleichfalls eintretende Reduktion der inneren Spannungen führt ebenso zu weicheren Schichten mit hohem Elastizitätsmodul. Ein eindeutiger, signifikanter Einfluss der Stickstoffdotierung auf die tribologischen Parameter scheint nicht feststellbar. Dies ist vor allem begründet durch sehr unterschiedliche Herstellungsmethoden und den damit verknüpften Bindungsarten zwischen Stickstoff und Kohlenstoff [SLF08].

Amorphe Kohlenstoffschichten sind somit von großem Interesse und finden Anwendungen in vielen Bereichen. Das Material, welches teilweise Charakteristika des Graphit und des Diamant aufweist, zeichnet sich durch hohe Härte und Elastizitätsmoduln aus, weswegen es häufig in tribologischen Anwendungen eingesetzt wird. Neben einer Modifikation der DLC-Eigenschaften über die Zusammensetzung der Hybridisierung und des Wasserstoffgehalts können die Eigenschaften weiter über die Beimischung zusätzlicher Elemente beeinflusst werden. Hybridisierung und Dotierung werden über den Beschichtungsprozess und seine Parameter sowie eingesetzte Trägergase gesteuert, wodurch der Herstellung eine große Bedeutung zukommt.

## 2.1.2 Herstellungsverfahren

Ebenso vielfältig wie die Erscheinungsformen des amorphen Kohlenstoffs und dessen Eigenschaften sind auch seine Methoden zur Herstellung. Die Herstellungsverfahren lassen sich zunächst in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe, die sich der Feststoffverdampfung bedient, wird vorrangig zur Herstellung wasserstofffreier (t)a-C-Schichten eingesetzt. Wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffe werden dagegen üblicherweise aus der Gasphase erzeugt, welche die zweite Gruppe darstellt. Aus der Vielzahl der Methoden wird folgend eine Auswahl der industriell verwendeten Beschichtungstechniken betrachtet.

Ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD: **Physical Vapor Deposition**), welches häufig in der industriellen Anwendung eingesetzt wird, stellt das Magnetronsputtern dar [Rob02, KWB<sup>+</sup>09]. Diese Weiterentwicklung des Sputter-Prozesses ermöglicht über die Verwendung von Magnetfeldern zusätzlich zum elektrischen Feld eine Erhöhung der Abscheiderate. Beim Sputtern findet eine Deposition aus dem Graphittarget statt, indem mit einem Edelgas

- meist Argon - unter Ausbildung einer Glimmentladung Atome aus der Sputterkathode ausgelöst werden. Diese werden teilweise ionisiert und durch Anlegen einer negativen Spannung am Substrat auf die zu beschichtende Fläche beschleunigt. Durch geeignete Magnetfelder werden beim Magnetronspattern die Elektronen auf Zykloidenbahnen bewegt, was zu einem verbesserten Einschluss der Elektronen und damit zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Target führt. Dies zieht eine Erhöhung der Ionisation und ebenso der Sputterrate nach sich. Somit kann beim Magnetronspattern der Prozessdruck im Vergleich zum Sputtern reduziert werden, wodurch sich eine geringere Streuung der Sputterteilchen erzielen lässt, die zu dichteren Schichten führt. Neben der Steuerung mittels einer Gleichspannungsquelle werden auch gepulste Prozesse im Mittel- und Hochfrequenzbereich, wie z.B. beim Hochleistungs- Impulsmagnetronspattering (HIPIMS: High Power Impulse Magnetron Sputtering), eingesetzt (z.B. [BWTW04, SBZ<sup>+</sup>12]). Eine zusätzliche Verwendung von Wasserstoff- oder beispielsweise Methangas ermöglicht daneben auch wasserstoffhaltige amorpher Kohlenstoffe zu erzeugen [Rob02]. Die Vorteile des Magnetronspatterns liegen in der guten Skalierbarkeit des Beschichtungsprozesses und der Unabhängigkeit von der Bauteilgeometrie, ausgenommen Komponenten mit Hinterschnitten. Komplexe, dreidimensionale Bauteile sind zum Teil nicht zur Beschichtung mit diesem Verfahren geeignet, da die Deposition vorrangig in direkter Sichtlinie erfolgt. Daneben ist die Abscheiderate im Vergleich zur Beschichtung aus der Gasphase reduziert [KWB<sup>+</sup>09].

Andere Methoden zur Synthese amorpher Kohlenstoffschichten mittels PVD stellen die gepulste Laserdeposition (PLD: Pulsed Laser Deposition) und das Lichtbogenverdampfen (FCVA: Filtered Cathodic Vacuum Arc) dar [DE08b]. Aufgrund der Verwendung von Grafittargets wird, ebenso wie beim zuvor genannten Magnetronspattern, bevorzugt die Abscheidung von ta-C ermöglicht. Die Verfahren führen zu stark tetragonal gebundenen Schichten hoher Härte und Dichte, welche typischerweise eine geringe Elastizität aufweisen. Sie finden bisher in der industriellen DLC- Beschichtung wenige, jedoch zunehmend steigende Anwendungsbereiche.

Die heute überwiegend verwendete Methode in der industriellen DLC- Beschichtung ist die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD: **P**lasma **A**ssisted **C**hemical **V**apor **D**eposition). In Laboranwendungen wird vorrangig die Hochfrequenz- PACVD eingesetzt, während bei der industriellen Nutzung aufgrund der besseren Skalierbarkeit häufig auf mittlere Frequenzen von 10 bis 300 kHz bis hin zum Gleichstrom zurückgegriffen wird [Rob02, HBT<sup>+</sup>00]. Der Herstellungsprozess basiert auf der Zündung eines Plasmas zwischen Substrat und Kammerwand, welche beide als Elektroden fungieren. Als Trägergase (Precursor) werden Kohlenwasserstoffe verwendet. Um die Zündung des Plasmas zu gewährleisten, werden häufig zusätzliche Magnetfelder eingesetzt [Rob02]. Diese ermöglichen erneut eine Vergrößerung des zurückgelegten Wegs der Elektronen und damit eine Erhöhung des Ionisationsgrades der Kohlenwasser-

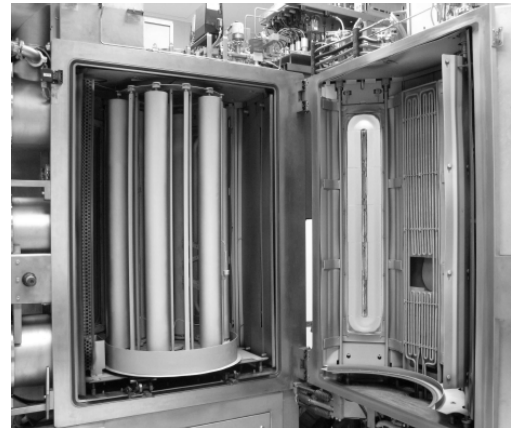
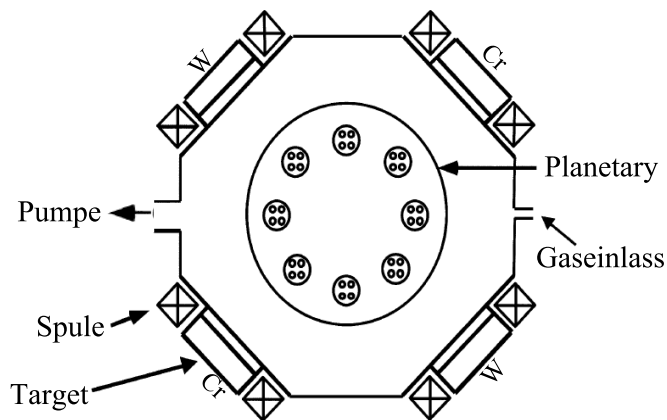


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung und Fotografie der Beschichtungskammer HTC 1200 mit einem Nutzdurchmesser von 650 mm und einer Beschichtungshöhe von 850 mm.

stoffe. Neben dem verwendeten Trägergas und dem Einsatz von Magnetfeldern zeigen vor allem die variable Bias- Spannung und Substrattemperatur einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften [GSGCF<sup>+</sup>99, NKAM08]. Die Vorteile der PACVD- Beschichtung liegen in der Erzeugung von DLC- Schichten relativ hoher Härte und geringer Defektdichte. Diese sind bedingt durch den geringen Prozessdruck und die damit verbundene geringe Streuung der Teilchen, die Reinheit der Prozessgase sowie die eingebrachte Energie. Zusätzlich werden durch den Ionenbeschuss Oberflächenreaktionen gefördert und schwach gebundene Strukturen entfernt. Abhängig vom verwendeten Precursorgas ist eine hohe Abscheiderate möglich. Die starke Geometrieabhängigkeit und der damit verbundene Aufwand der Skalierung, sowie hohe Schichtverspannungen zeigen die Nachteile der Methode auf. Letztere zieht daneben eine Adhäsionsreduktion nach sich, die im Allgemeinen durch die Verwendung zusätzlicher PVD- Zwischenschichten behoben wird (z.B. [LEK00]). Die Kombination unterschiedlicher Herstellungsprozesse kann aufgrund unterschiedlicher Prozessdrücke zu weiteren Nachteilen, wie Gradienten in den Schichten, führen [KWB<sup>+</sup>09]. Dennoch wird die Methode bevorzugt eingesetzt, da hiermit große Stückzahlen zuverlässig, vergleichsweise homogen und schnell beschichtet werden können.

In dieser Arbeit wird als Herstellungsverfahren eine Kombination aus PVD und PACVD in einer Beschichtungskammer eingesetzt. Dabei erfolgt der Depositionsprozess in vier Schritten. Zunächst wird die HTC 1200/4 Beschichtungskammer (Hauzer Techno Coating, Abb. 2.2) auf ihre Arbeitstemperatur von  $T = 250^\circ\text{C}$  geheizt, während über Turbomolekularpumpen ein Druck von etwa  $10^{-3}\text{ Pa}$  eingestellt wird. Daran schließt sich ein Argon- Sputter Prozess an, welcher die Target- und Substratreinigung sicher stellt. Im dritten Schritt werden Adhäsions-

zwischenschichten und Schichtsysteme mittels unbalancierter PVD Magnetronsputter- Technik abgeschlossen. Die Deposition erfolgt aus Chrom- und hauptsächlich Wolframcarbidgebieten mit einer Targetleistung von bis zu 8 kW. Im letzten Schritt wird die Funktionsschicht aus Acetylen- oder Methan in einem Mittelfrequenz PACVD- Schritt ( $f = 40 \text{ kHz}$ ) bei variablem Gasfluss erzeugt. Vor allem Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) eignet sich aufgrund seines geringen Wasserstoff zu Kohlenstoffverhältnisses gut zur Abscheidung mechanisch beanspruchter Schichten. Neben der hohen Härte, die mit diesem Precursor erzielt werden kann, zeichnet sich Acetylen auch durch seine hohe Abscheiderate aus [Rob02]. Zur Dotierung mit Silizium und Stickstoff werden zusätzlich Hexamethyldisilazan (HMDS) oder elementarer Stickstoff verwendet. Während des gesamten Prozesses wird das Planetary (Abb. 2.2), auf dem die zu beschichtenden Bauteile befestigt sind, in einer Zweifachrotation gedreht. Die Temperatur in der Beschichtungskammer beträgt maximal  $250^\circ\text{C}$  bei einem Druck kleiner als 1 Pa. Somit ist es möglich, viele Stahlsubstrate ohne Härteverlust in einem durchgängigen Beschichtungsprozess mit Adhäsionsschichten und DLC-Film zu beschichten.

Insgesamt zeigt sich, dass sehr viele unterschiedliche Herstellungsprozesse zur Erzeugung amorpher Kohlenstoffschichten zur Verfügung stehen. Je nach gewünschter Anwendung und geforderten Eigenschaften bieten sich variable Methoden zur Produktion, welche sich durch ihre Vor- und Nachteile differenzieren. In der industriellen Anwendung hat sich dabei die PACVD-Beschichtung aufgrund ihrer zuverlässigen, stabilen und schnellen Deposition durchgesetzt.

### 2.1.3 Einsatzgebiete

Während der letzten beiden Jahrzehnte entstanden weit verbreitete, industrielle Anwendungen für den optimierten Einsatz von amorphen Kohlenstoffschichten. Diese Entwicklung ist bis heute nicht abgeschlossen, so dass auch weiterhin potentielle Einsatzgebiete zugänglich gemacht werden (z.B. [vdK08]). Vor allem die Möglichkeit, DLC- Schichten bei niedrigen Temperaturen abzuscheiden, eröffnet ein weites Feld vielfältiger Anwendungen.

Das Hauptaugenmerk der meisten Anwendungsbereiche liegt auf der Optimierung der tribologischen Eigenschaften der Grundmaterialien. Insbesondere die Reduktion der Reibung bei gleichzeitiger Verschleißminimierung im bewegten System spielt eine große Rolle. Daneben erfahren die kohlenstoffbasierten Filme auch durch ihre Biokompatibilität, Beständigkeit gegen Korrosion sowie optische und magnetischen Eigenschaften eine große Aufmerksamkeit.

Das letztgenannte Charakteristikum der fehlenden magnetischen Resonanz wird neben den guten tribologischen Eigenschaften in der Applikation magnetischer Speichermedien genutzt. Die Schichten dienen in diesem Fachgebiet dem Verschleiß- und Korrosionsschutz der magne-

tischen Funktionsschichten, ohne deren Eigenschaften maßgeblich zu beeinflussen. Verwendet werden Schutzfilme (meist ta-C) mit einer Schichtdicke in der Größenordnung einiger Nanometer (1-10 nm) [Fer04, BL96], welche auch bei wenigen Atomlagen eine ausreichende Dichte und Dauerbeständigkeit gegen Verschleiß bieten.

Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die Verwendung amorpher Kohlenstoffe im Bereich der biomedizinischen Anwendung dar [DA05, TSS<sup>+</sup>07]. Neben der guten Verschleißbeständigkeit und geringen Reibung trägt vor allem die Biokompatibilität des Materials zu seiner Beliebtheit bei und erlaubt die Beschichtung von Implantaten sowie chirurgischen Produkten. Im Fachgebiet der Implantationstechnik bewirkt die Beschichtung beider Kontaktpartner eine starke Verringerung des Verschleißes, da neben dem Grundkörperverschleiß ebenso der Gegenkörperverschleiß minimiert wird [Hau04]. Bisherige in vitro Untersuchungen verdeutlichen, dass DLC-Beschichtungen ein vielversprechender Kandidat für viele Anwendungen der medizinischen Forschung sind.

In der fertigen Industrie, vor allem auch der Automobilindustrie, werden bereits zahlreiche Werkzeuge und Komponenten mit amorphen Kohlenstoffen beschichtet. Neben vielen Nischenanwendungen werden unterschiedliche Schichtvarianten zur Serienproduktion herangezogen. Dies fordert einen einfach zu handhabenden Herstellungsprozess, welcher schnell und günstig durchführbar ist. DLC-Beschichtungen finden sich auf Schneidewerkzeugen, Nadeln und Führungslinien in der Textilindustrie, kommerziellen Anwendungen wie Rasierklingen oder in Dieseleinspritzsystemen und auf Motorkomponenten in der Automobilindustrie (vgl. z.B. [FOO<sup>+</sup>04, Héo08, Gri99, Tre05]). Den genannten Bereichen ist gemeinsam, dass bewegte Systeme vorliegen, in welchen die Reibung und der Verschleiß zu reduzieren sind. Dies führt im Weiteren zu einer Verminderung des Kraftstoffverbrauchs und damit zur Verringerung von Verbrennungsprodukten wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid. Daneben ist eine Materialreduktion möglich, da zum einen das vorhandene Material geschont, zum anderen durch den Funktionseinsatz der Beschichtung eine Optimierung des Grundmaterials und damit häufig eine geometrische Verkleinerung möglich wird.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Beschichtung einer Motorkomponente des Ventiltriebs im Hinblick auf die tribologische Optimierung. An diesem Bauteil, dem Schlepphebel (vgl. Kap. 3.3.3), ist eine ständige Verbesserung der Schichteigenschaften entscheidend. Die Analyse erfolgt mit dem weiterführenden Ziel, Einfluss auf die geometrische Gestalt zu nehmen und die DLC-Schicht als Konstruktionselement mit einzubeziehen.

Aufgrund der variabel einstellbaren Schichteigenschaften ist es möglich, diese Hartstoffbeschichtung für viele Anwendungen anzupassen. Daneben erlaubt die Herstellung der amorphen Kohlenstoffe bei niedrigen Temperaturen die Beschichtung von Kunststoffen oder nieder legier-

ten Stählen, wodurch eine erweiterte Anzahl von Einsatzgebieten offensteht. Die häufige Verwendung liegt vorrangig begründet im tribologischen Verhalten der Schichten, welches durch zusätzlich Eigenschaften erweitert wird. Daneben stellt die Beschichtung mit amorphen Kohlenstoffen aufgrund der Möglichkeit zur industrialisierbaren Herstellung ein Material mit großem Potential dar, welches auch weiterhin wenig an Bedeutung verlieren wird.

## 2.2 Niedertemperaturplasmen

Aufgrund der Herstellung der untersuchten amorphen Kohlenstoffschichten mittels eines plasmagestützten CVD-Prozesses (vgl. Abschnitt 2.1.2), werden im Folgenden grundlegende Eigenschaften des Plasmas betrachtet. Dabei werden einzelne Inhalte aus dem komplexen Themengebiet herausgegriffen, um einen Einblick in die Möglichkeiten zur Lokalisation des Plasmas während des Beschichtungsprozesses zu gewinnen. Somit wird eine qualitative Abschätzung der räumlichen Plasmaverteilung, die sich auf die Beschichtung auswirken kann, realisierbar.

### 2.2.1 Allgemeine Plasmakenngößen

Für die DLC-Beschichtung wird ein Niedertemperatur- und gleichzeitig Niederdruckplasma eingesetzt. Per Definition entspricht ein Plasma einem „quasineutrale[m] Gas geladener und neutraler Partikel, welche ein kollektives Verhalten aufweisen“ [Che84] (übersetzt vom Verfasser). Dieses wird charakterisiert über die Elektronendichte  $n_e$  und die Elektronentemperatur  $T_e$ , wobei beide große Wertebereiche abdecken können (vgl. Abschnitt 2.2.2). Das kollektive Verhalten des Plasmas äußert sich darin, dass die Partikel nicht nur über Stöße miteinander wechselwirken, sondern ebenso über langreichweitige elektrische und magnetische Felder beeinflusst werden. Lokale und zeitliche Abweichungen von der Quasineutralität werden beschrieben durch die Debye-Länge  $\lambda_D$  und die Plasmafrequenz  $\omega_{pe}$ .

Anhand einer angenommenen lokalen Störung im elektrischen Potential kann die Debye-Länge  $\lambda_D$  ermittelt werden. Sie bestimmt die Längenskala, auf der das Potential einer lokalen Raumladung auf den e-ten Teil des Potentials abgefallen ist zu

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n_e}} \quad (2.1)$$

mit der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Elementarladung  $e$ . Die makroskopische Neutralität des Plasmas ist gewährleistet, wenn der betrachtete Bereich oder die Plasmaausdehnung größer ist als die Debye-Länge. Weiter ist aus den gegebenen Grö-

ßen unter Einbeziehung der Elektronenmasse  $m_e$  die Plasmafrequenz der Elektronen  $\omega_{pe}$  ableitbar:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (2.2)$$

Diese entspricht der Frequenz, mit der zu Beginn leicht versetzte Elektronen gegen als ruhend angenommene Ionen, der Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators folgend, oszillieren können. Im Vergleich zur Elektronenfrequenz ist die Ionenfrequenz  $\omega_{pi}$  aufgrund der großen Ionenmasse wesentlich kleiner als diese. Die Gesamtplasmafrequenz  $\omega_p$  ergibt sich als Summe aus den Einzelfrequenzen ( $\omega_p^2 = \omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2$ ) und entspricht damit etwa der Elektronenfrequenz ( $\omega_p^2 \approx \omega_{pe}^2$ ). [vK08, Jan92]

Quasineutralität bedeutet, dass das Plasma makroskopisch neutral ist, obwohl es auf mikroskopischer Skala unter anderem aus freien Ladungsträgern besteht (vgl. z.B. [Keg98]). Dies bedingt, dass die Dichte der positiven Ionen  $n_i$  der Dichte der negativen Teilchen entspricht, welche zum großen Teil durch Elektronen repräsentiert werden. Charakteristisch für Niedertemperaturplasmen ist, dass sie häufig nur teilweise ionisiert sind und Neutralteilchen einen hohen Anteil des Plasmas stellen. Meist sind neben den Neutralteilchen nur einfach ionisierte Kationen vorzufinden. Aufgrund der geringen Elektronenmasse ist die Energieaufnahme aus dem externen elektrischen Feld vorrangig durch die Anregung und Bewegung der Elektronen bestimmt [LL94]. Durch den geringen Druck, der im Niederdruckplasma unterhalb des Atmosphärendrucks liegt, ist in diesem die mittlere freie Weglänge der Elektronen typischerweise größer als die Debye-Länge. Dadurch treten Stoßprozesse selten auf und es stellt sich kein thermisches Gleichgewicht ein. Somit nimmt im Allgemeinen die Elektronentemperatur im Niedertemperatur- und zugleich Niederdruckplasma höhere Werte an als die Ionentemperatur  $T_i$ , welche etwa der Neutralteilchentemperatur  $T_n$  entspricht. Die Gastemperatur ist im wesentlichen bestimmt durch den Energieübertrag der Elektronen. Es gilt:

$$n = n_e = n_i \text{ und } T_e > T_i \approx T_n. \quad (2.3)$$

Wesentliche Merkmale des betrachteten Plasmas sind damit die verhältnismäßig geringe Elektronen- und Schwerteilchentemperatur, bei gleichzeitig geringer Dichte sowie der hohe Anteil an neutralen Atomen oder Molekülen.

### 2.2.2 Plasmaparameter

Laborplasmen können Elektronentemperaturen im Bereich zwischen  $T_e = 10^{-2}$  eV bis etwa  $10^5$  eV annehmen, wobei  $1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$  gilt. Ebenso deckt die Elektronendichte mit  $n_e =$

$10^{10} - 10^{30} \text{ m}^{-3}$  einen großen Wertebereich ab. Diese Bereiche werden eingeschränkt durch die gleichzeitig zutreffenden Bedingungen des Niedertemperatur- und Niederdruckplasmas. Typische Plasmatemperaturen für kalte Reaktorplasmen liegen bei  $T_e = 0,2 - 20 \text{ eV}$ , wobei die schweren Teilchen wesentlich geringere Temperaturen im Bereich zwischen Raumtemperatur und etwa  $1000 \text{ K}$  annehmen. Die Elektronendichte des Niederdruckplasmas, hier mit einem Druck zwischen  $0,1 \text{ Pa}$  und  $100 \text{ Pa}$ , wird üblicherweise zu  $n_e = 10^{13} - 10^{18} \text{ m}^{-3}$  angegeben. Aufgrund der niedrigen Elektronendichte und -temperatur wird ein geringer Ionisationsgrad ( $\alpha = n_i / (n_n + n_i) \approx 10^{-2} - 10^{-7}$ ) erreicht, welcher zusätzlich von der Gasart abhängt. [Rot95, Jan92]

Die Energieeinkopplung für die Erzeugung von Beschichtungsplasmen erfolgt je nach Anwendung bei unterschiedlichen Frequenzen. Im Gegensatz zu den meisten Plasmen im Labormaßstab, welche im Radiofrequenz- (RF,  $1 - 100 \text{ MHz}$ ) bis Mikrowellenbereich (MW,  $1 - 100 \text{ GHz}$ ) arbeiten, wird das hier eingesetzte Plasma im Gleichstrom- bis Mittelfrequenzbereich (DC bis MF,  $0 - 100 \text{ kHz}$ ) angeregt. Dies hat zur Folge, dass sowohl Elektronen als auch Ionen der Anregungsfrequenz folgen können, da die Ionenbewegung erst ab Frequenzen im unteren MHz-Bereich eingeschränkt wird [Don89].

Die vorliegenden Plasmauntersuchungen finden an zwei verschiedenartigen Beschichtungskammern statt. Grundlegende physikalische Mechanismen werden an einem Laboraufbau getestet, um diese auf die industrielle Beschichtungskammer zu übertragen. Als Modellplasma wird ein Argon-Plasma verwendet. Dieses dient zur Bewertung der geometrischen Ausbreitung des Plasmas in Abhängigkeit von äußeren Parametern, ohne die komplexen Vorgänge im Molekülplasma mit einzubeziehen. Der Übergang zum Wasserstoffplasma führt, bedingt durch die zusätzliche Energieaufnahme der Moleküle in angeregte Vibrations- und Rotationszustände sowie zur Dissoziation, zu einer geringeren Ionisation [Beh91], ändert jedoch die Form des Plasmaprofils kaum [Sta05]. Somit wird eine Übertragung der geometrischen Betrachtung im vorgesehenen Parameterbereich ermöglicht. Auch der Übergang vom Wasserstoffplasma auf ein kohlenwasserstoffbasiertes Beschichtungsplasma führt zu Änderungen der chemischen Reaktionen sowie der Besetzungsbilanz, beeinflusst jedoch das Ausbreitungsprofil nur geringfügig. Die auftretende Verringerung der Elektronendichte im Plasma durch Beimischung der Molekülgase Wasserstoff und Methan zu unterschiedlichen Edelgasplasmen ist nahezu unabhängig von der Molekülspezies und führt zu einem kaum unterscheidbaren Niveau der Elektronendichte [Sta05]. Deswegen kann in Näherung von einer vergleichbaren Ausbreitung der betrachteten Plasmen ausgegangen werden.



### 2.2.3 Optische Plasmaemissionsspektroskopie

Die optische Plasmaemissionsspektroskopie (OES) stellt eine Methode der Diagnostik dar, welche sich vor allem dadurch auszeichnet, dass keine direkte Wechselwirkung mit dem Plasma auftritt. Die räumliche Trennung von Plasma und Spektroskopiesonde ermöglicht den Einsatz zur Überwachung von Beschichtungsprozessen, insofern eine Beschichtung der Sichtfenster vermieden werden kann. In dieser Arbeit werden mit Hilfe der optischen Spektroskopie Emissionslinien und -banden des Plasmas im sichtbaren Spektralbereich detektiert.

Eine Anregung von Atomen oder Molekülen erfolgt im einfachsten Fall durch inelastische Stöße mit Elektronen. Dabei sind üblicherweise Reabsorption und Photoionisation infolge der geringen Teilchendichte im Niederdruckplasma vernachlässigbar. Aufgrund der geringen Lebensdauer eines angeregten Zustands im Vergleich zur mittleren Zeit zwischen den Stößen ist die Wahrscheinlichkeit einer Relaxation mittels spontaner Emission wesentlich größer als eine Elektronenstoßabregung (vgl. z.B. [CC03]).

Ein Modell für die so vereinfachte Elektronenstoßanregung und spontanen Emission im Plasma stellt das Koronamodell dar, welches eine häufige Anwendung im Bereich der Labor-Niederdruckplasmen findet [McW65]. Das Modell nimmt eine Anregung aus dem Grundzustand an und schließt sowohl Selbstabsorption als auch Strahlungsabregung in Kaskadenprozessen aus. Im einfachsten Modell wird die Elektronenstoßanregung der spontanen Emission in einer Bilanzgleichung gegenübergestellt:

$$n_1 n_e X_{1,k}(T_e) = n_k \sum_{j < k} A_{k,j}. \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet  $n_1$  die Grundzustandsdichte. Da die Elektronendichte im betrachteten Plasma klein ist, ist die Wahrscheinlichkeit für Stöße und Anregung sehr gering. Somit befinden sich fast alle Teilchen im Grundzustand, weswegen die Grundzustandsdichte in Näherung der Gesamtteilchendichte  $n_0$  entspricht. Daneben gehen in die Koronagleichung die Elektronendichte  $n_e$ , der Anregungskoeffizient  $X_{1,k}(T_e)$  vom Grundzustand in den angeregten Zustand  $k$  über direkte Elektronenstoßanregung, sowie die Bevölkerungsdichte  $n_k$  des angeregten Zustands und die Übergangswahrscheinlichkeiten  $A_{k,j}$  aus diesem angeregten, in energetisch tieferliegende Zustände  $j$ , ein.

Die Emissionsspektroskopie ermittelt die Zahl der vom Plasma emittierten Photonen  $I$  pro Volumen und Zeit. Für den Übergang vom Zustand  $k$  nach  $i$  wird die Photonenanzahl quantifiziert über

$$I_{k,i} = n_k A_{k,i}. \quad (2.5)$$

Sie erlaubt den Rückschluss auf die Besetzung des Zustands  $k$ . Zusammengefasst mit Gl. 2.4 entspricht die Photonenzahl somit

$$I_{k,i} = n_1 n_e X_{1,k}(T_e) \frac{A_{k,i}}{\sum_{j < k} A_{k,j}} = n_1 n_e X_{k,i}^{\text{em}}(T_e), \quad (2.6)$$

in welcher auch die Abhängigkeit vom Emissionsratenkoeffizient  $X_{k,i}^{\text{em}}(T_e)$  dargestellt wird. Dieser gibt die Anzahl emittierter Photonen pro Volumen und Zeit im gesamten Raumwinkel für den Übergang vom Zustand  $k$  in den tieferliegenden Zustand  $i$  wieder und hängt dabei von der Temperatur und der Elektronendichte ab. Die Gleichung ermöglicht den Rückschluss auf die Grundzustandsdichte einer Neutralteilchensorte, welche näherungsweise der Gesamtdichte dieser Spezies entspricht.

Zusammengefasst beschreibt das Koronamodell die Besetzungsbilanz im Plasma vereinfacht, gibt dabei aber die grundlegenden Mechanismen wieder. Daher wird es in dieser Arbeit eingesetzt, um vergleichende Aussagen über die Lokalisation des Plasmas beim Beschichtungsprozess zu erhalten.

## 2.3 Tribologie

Neben den physikalischen und mechanischen Eigenschaften (Kap. 2.1) von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten wird häufig ein optimiertes tribologisches Verhalten als Hauptmerkmal dieser Dünnschichten genannt (z.B. [DE08b, Rob92]). Da die in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffschichten als reibungsreduzierender Verschleißschutz im Motor eingesetzt werden, wird im Folgenden auf die wesentlichen Hintergründe dieses Themengebietes eingegangen.

Der Begriff der Tribologie, abgeleitet aus dem Griechischen („tribos“: reiben), wurde im Jahr 1966 durch den „Jost Report“ geprägt und beinhaltet neben der Reibungslehre auch die Fachgebiete des Verschleißes und der Schmierung. Tribologie ist per Definition „die Wissenschaft und Technologie von wechselwirkenden Oberflächen in relativer Bewegung (...)“ zueinander [Jos66] (übersetzt vom Verfasser). Somit werden darin alle Grenzflächenwechselwirkungen, sowohl im geschmierten als auch im nicht geschmierten Kontakt, betrachtet. Alle Themengebiete befassen sich mit der Umwandlung von kinetischer Energie in thermische, chemische oder Deformationsenergie.

Ein tribologisches System, auch Tribosystem, besteht wie in Abb. 2.3 dargestellt aus einem Grund- und Gegenkörper, einem Zwischenstoff sowie einem Umgebungsmedium [CH10]. Dabei können sowohl Grundkörper als auch Gegenkörper beschichtet sein. Als äußerer Parameter gehen neben der Bewegungsform (gleiten, rollen, stoßen, strömen), die Normalkraft  $F_N$ ,

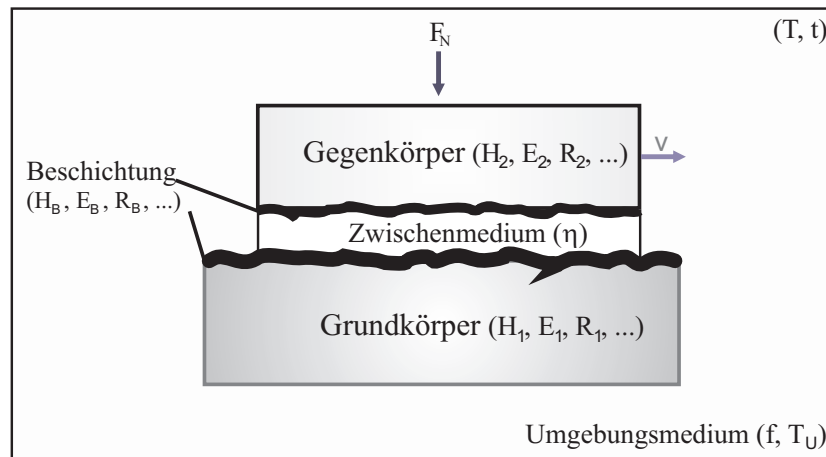


Abbildung 2.3: Tribologisches System bestehend aus (beschichtetem) Grund- und Gegenkörper, Zwischenmedium und Umgebungsmedium (erweitert nach [CH10]).

die Relativgeschwindigkeit  $v$  der sich bewegenden Körper, deren Temperatur  $T$ , die Beanspruchungsdauer  $t$  und Schmiermittel- (Viskosität  $\eta$ ) sowie Umgebungsparameter (Luftfeuchte  $f$ , Umgebungstemperatur  $T_U$ ) ein.

Die aus dem Tribosystem resultierenden Systemkenngrößen der Reibung und des Verschleißes werden nachfolgend charakterisiert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die genannten Themengebiete aufgrund ihrer Komplexität getrennt betrachtet werden, sich jedoch gegenseitig bedingen.

### 2.3.1 Reibung

Die im Tribosystem angelegte Normalkraft führt in erster Näherung über eine Systemkonstante, der Reibungszahl  $\mu$ , zur Reibungskraft  $F_R$ . Dabei entspricht die als Coulomb-Reibung bekannte Kraft  $F_R = \mu F_N$  dem tangentialen Widerstand zur Bewegung. Sie setzt sich nach Fontaine et al. [FDE08] aus einer adhäsiven, abrasiven und scherenden Kraft (siehe Abb. 2.4) zusammen mit

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} = \frac{F_{\text{adh}} + F_{\text{abr}} + F_{\text{sch}}}{F_N}. \quad (2.7)$$

Abhängig vom vorherrschenden Reibungszustand im Tribokontakt tragen diese Anteile unterschiedlich stark zur Reibungskraft bei. Sie können jedoch im Allgemeinen experimentell nicht voneinander getrennt werden, da eine fortwährende Überlagerung im tribologischen System stattfindet. Um dennoch den Einfluss der äußeren Faktoren beurteilen zu können, wird eine Einzelbetrachtung der genannten Kräfte vorgenommen.

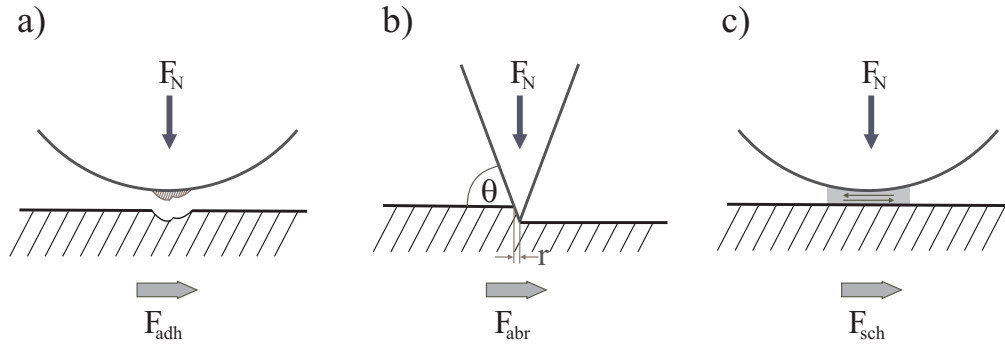


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung häufig vorherrschender Reibungs- und Verschleißmechanismen unterschieden in a) Adhäsion, b) Abrasion und c) Scherung (nach [FDE08]).

## Adhäsion

Chemische und physikalische Bindungskräfte, wie beispielsweise molekulare und elektrostatische Kräfte, werden im adhäsivem Teil der Reibkraft zusammengefasst. Trotz der kleinen Adhäsionskräfte zwischen Mikro- und Nanokontakten im Einzelnen [SG10] ist die Reibung wesentlich durch deren Summe bestimmt. Im nicht geschmierten Festkörperkontakt stellt die Adhäsion den größten Teil der Reibkraft (etwa 90 %) dar [Rab95]. Vor allem die reale Kontaktfläche  $A_r$  ist daher von Bedeutung und wirkt als einer der Haupteinflussfaktoren der Adhäsion. Daneben spielen die Elektronenstruktur beider Reibpartner, deren Oberflächenenergie, aber auch der Einfluss des Zwischenmediums eine große Rolle. Diese Faktoren werden beispielsweise von Czichos [CH10] näher betrachtet. Im Adhäsionsmodell nach Bowden und Tabor [BT50] geht neben der Kontaktfläche die Scherfestigkeit  $\tau$  im Grenzgebiet ein und es gilt

$$F_{adh} = \tau \cdot A_r. \quad (2.8)$$

Dabei dient die Scherfestigkeit zur mechanischen Charakterisierung des Festkörpers. Sie gibt den Widerstand an, welchen der Werkstoff den tangentialen Scherkräften entgegensetzt. Im Bereich der Festkörper- und Grenzreibung (vgl. Abb. 2.5) weist  $\tau$  ein Maximum auf und nimmt hin zum Gleitreibungsbereich ab.

Mit Hilfe der Hertz- Theorie [Her81] kann die reale Kontaktfläche, welche in Gl. 2.8 verwendet wird, abgeschätzt werden. Für ideal glatte, elastische und isotrope Körper beträgt die reale Fläche bei einem Kontakt zwischen Kugel (Radius  $r_K$ ) und Ebene

$$A_r = \pi \left( \frac{3}{4} \frac{F_N r_K}{E_r} \right)^{2/3}. \quad (2.9)$$

Dieser Kontaktmechanismus ist annähernd im Tribometerkontakt (Kap. 3.3.1) oder der Tribologiemesszelle (Kap. 3.3.2) anzutreffen. Darin geht sowohl die aufgebrachte Normalkraft  $F_N$  als auch der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_r$  ein. Dieser berechnet sich zu

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (2.10)$$

mit den Elastizitätsmoduln ( $E_i$ ) und der Poisson-Zahlen ( $\nu_i$ ) der Körper im tribologischen Kontakt. Somit nimmt die adhäsive Reibkraft mit der Zunahme der Elastizitätsmoduln ab.

Ein alternatives Kontaktmodell betrachtet den elastische Kontakt unter Einbeziehung der Adhäsion. So ergibt sich mit dem JKR-Modell, nach Johnson, Kendall und Roberts [JKR71], die Adhäsionskraft

$$F_{\text{adh}} = \frac{3}{2} \pi r \gamma. \quad (2.11)$$

Hierbei wird die Grenzflächenenergie  $\gamma$  miteinbezogen. Der wesentliche Unterschied zum zuvor genannten Hertz-Modell besteht in der Betrachtung der Randbereiche des Kontakts, welche beispielsweise von Popov [Pop10] näher untersucht werden. Daneben ist im JKR-Modell keine Abhängigkeit vom Elastizitätsmodul oder der aufgebrachten Normalkraft vorausgesetzt, wie sie bei Hertz zu finden sind.

Aufgrund ihrer Rauheit haben technische Oberflächen üblicherweise eine geringere reale Kontaktfläche als ideal glatte Flächen und erfahren damit eine höhere Pressung als diese. Insgesamt ist der Rauheitseinfluss auf die Adhäsion im nicht geschmierten System jedoch vernachlässigbar [Rab95], so dass die Hertz-Theorie als obere Grenze bezüglich der Kontaktfläche fungiert. Da sowohl die Hertz- als auch die JKR-Theorie von Bulk-Materialien ausgehen, hier jedoch mit Dünnschichten gearbeitet wird, sind beide Näherungen als Abschätzungen der realen Adhäsionskraft zu verstehen.

## Abrasion

Die in Gleichung 2.7 genannte abrasive Kraft beinhaltet festkörpermechanische Wechselwirkungen, in welche die Material- und Oberflächenparameter beider Reibpartner eingehen. Es handelt sich dabei, wie in Abb. 2.4 b dargestellt, um das Eindringen eines härteren Festkörpers in einen Weicheren. Zur Bestimmung der Größenordnung der Kraft, die durch das Eingraben entsteht, kann die beschädigte und infolge dessen entfernte Fläche berechnet werden. Über den Winkel  $\theta$  zwischen beiden Körpern und die Auflagefläche (vgl. Abb. 2.4 b) ergibt sich nach Rabinowicz [Rab95] eine abrasive Reibkraft von etwa

$$F_{\text{abr}} = A_{\text{abr}} \cdot P \approx r^2 \tan \theta \cdot P. \quad (2.12)$$

Diese stark vereinfachte Näherung liefert für technische Oberflächen eine Reibungszahl von etwa  $\mu = 0,05$ , berücksichtigt dabei aber neben der anliegenden Pressung  $P$  und Rauheit keine Materialeigenschaften wie Elastizität oder Härte der reibenden Festkörper. Die aufgrund der geometrischen Betrachtung erfolgte Abschätzung der Abrasion ist im Vergleich zur Adhäsionskraft vernachlässigbar und trägt wenig zur Gesamtreibungskraft bei. Aus dem einfachen Modell kann jedoch eine untere Grenze der abrasiven Kraft abgeleitet werden. Daneben wird der geometrische Einfluss der Oberfläche auf die Reibung verdeutlicht.

Ein erweitertes Modell nach Zum Gahr [ZG81] nimmt grundlegende Materialparameter mit in die Betrachtung der abrasiven Kraft auf. So ergibt sich der abrasive Reibungsanteil durch das Zusammenspiel von Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$ , Elastizitätsmodul  $E$  und Härte  $H$  (des weicheren Reibpartners) unter Berücksichtigung der Normalkraft  $F_N$  zu:

$$F_{abr} = c \frac{K_{Ic}}{E\sqrt{H}} \sqrt{F_N}. \quad (2.13)$$

Neben den Materialkenngrößen geht in die Konstante  $c$  unter anderem die Rauheit  $R$  der Reibpartner ein. Im Gegensatz zu Gleichung 2.12 liefert diese Abschätzung nicht vernachlässigbare Werte für die Abrasion. Wesentliche Einflussfaktoren neben den genannten Materialparametern sind sowohl die Rauheit als auch das Ausbilden von Verschleißpartikeln und deren Wirkung auf die Reibung.

Die abrasive Kraftkomponente spielt damit vor allem im Festkörper- und Grenzreibungsbe- reich (vgl. Abbildung 2.5), in welchem noch kein Glätten der Oberflächen durch abrasiven Verschleiß stattgefunden hat, eine bedeutende Rolle. Die unterschiedlichen Modelle zur quantitativen Bestimmung der Abrasion verdeutlichen den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und Materialeigenschaften der Reibpartner. Sie weisen unter anderem einen Weg zur Reibungs- reduzierung mit Hilfe von Hartstoffbeschichtungen geringer Rauheit.

## Scherung

Ein im tribologischen System als Zwischenstoff eingesetztes Schmiermedium reduziert im All- gemeinen sowohl die Adhäsion als auch die Abrasion. Als zusätzliche Kraftkomponente tritt da- bei eine scherende Kraft  $F_{sch}$  auf (Abb. 2.4 c), welche vorrangig durch die Materialeigenschaften des Schmierstoffs bestimmt ist. Hier sind insbesondere die vorherrschenden hydrodynamischen Kräfte von Bedeutung.

Die Auswirkung der unterschiedlichen Kraftkomponenten auf den Reibwert wird anhand der in Abb. 2.5 dargestellten Stribeckkurve veranschaulicht. Die zuvor genannten Reibkraftkompo- nenten  $F_{adh}$  und  $F_{abr}$  beeinflussen vorrangig die Festkörper- und Grenzreibungsbereiche, wirken

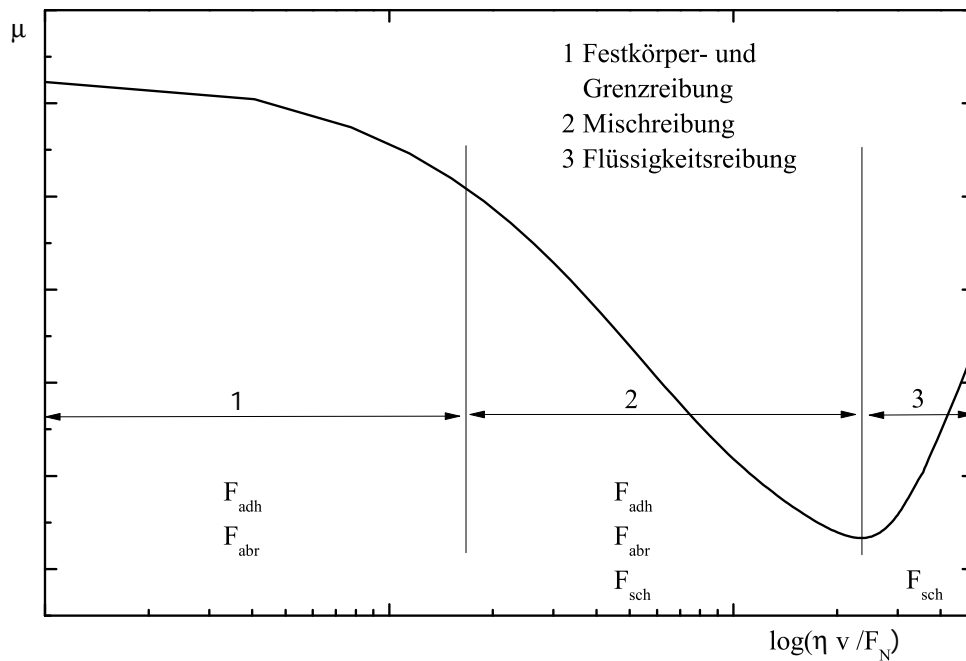


Abbildung 2.5: Stribeckkurve und Reibungsbereiche in Abhängigkeit von Geschwindigkeit, Viskosität und Normalkraft am Beispiel eines DLC- Stahl- Kontakts unter Motorölschmierung.

aber bei Schmierstoffzugabe ebenfalls bis in den Mischreibungsbereich. Abhängig von der Dicke des Schmierfilms  $d$ , der Oberflächenrauheit der Festkörper  $R_i$ , aber auch von Schmierstoffviskosität  $\eta$ , Geschwindigkeit  $v$  und Belastung  $F_N$  werden darüber hinaus Reibungszustände im Mischreibungsbereich oder der Flüssigkeitsreibung erzielt (vgl. z.B. [CH10]).

Im Bereich der Hydrodynamik findet bei der Verwendung inkompressibler Schmiermittel (Motoröl) kein Festkörperkontakt mehr statt. Dadurch bestimmt die innere Reibung der Flüssigkeit das tribologische Verhalten des Systems. Einen empirischen Ansatz zur Bestimmung der Reibungskräfte im hydrodynamischen Reibungsbereich liefert die Navier- Stokes- Gleichung

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = \vec{f} - \nabla p + \eta \Delta \vec{v}, \quad (2.14)$$

welche neben Viskosität und Geschwindigkeit abhängt vom durchschnittlichen Druck  $p$  und der Dichte des Schmiermediums  $\rho$ . Eine zusätzliche Massenkraft pro Volumeneinheit wird in  $\vec{f}$  berücksichtigt. Diese allgemeingültige, nichtlineare Differentialgleichung ist für unterschiedliche Spezialfälle exakt lösbar.

Als eine einfache Näherung zum hier verwendeten System kann die Betrachtung von stationären, ebenen Strömungen, zwischen einer Ebene und einer darüber gleitenden, parallelen

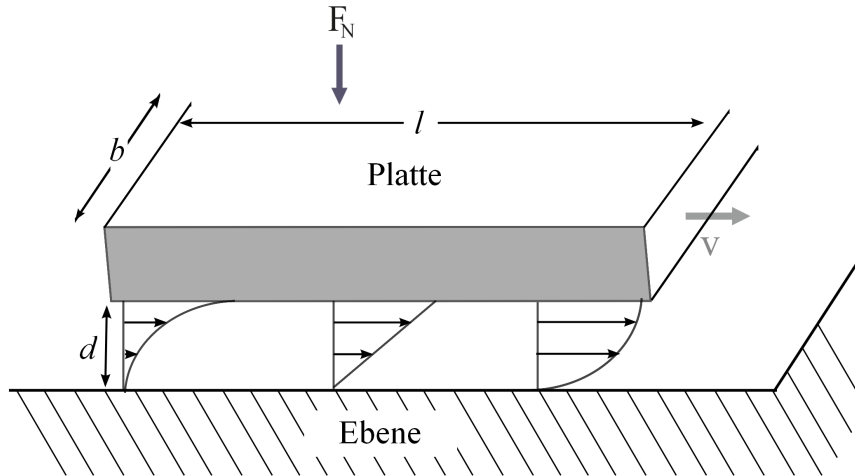


Abbildung 2.6: Skizze einer stationären, ebenen Strömung mit Geschwindigkeitsprofil einer viskosen Flüssigkeit zwischen einer ruhenden Ebene und bewegten Platte [MG06].

Platte (Länge  $l$ , Breite  $b$ , Abb. 2.6), herangezogen werden. Diese sind getrennt durch einen intakten Ölfilm der Dicke  $d$ . Die scherende Reibkraftkomponente berechnet sich beispielsweise nach Gerthsen [MG06] zu

$$F_{\text{sch}} \approx \sqrt{\eta v b} \sqrt{F_N} = \sqrt{\frac{\eta v}{p l}} F_N. \quad (2.15)$$

Dabei geht in die Lösung die innere Reibung der Flüssigkeit  $\vec{F} = \eta A d\vec{v}/dz$  ein. Da sowohl bei der Ebene als auch bei der Platte die Geschwindigkeit der Strömung bezüglich dieser beiden verschwindet, tritt ein linearer Geschwindigkeitsgradient mit  $d\vec{v}/dz = v/d$  auf. Daneben wird, aufgrund der Druckdifferenz zwischen der Mitte und dem Rand der Kontaktfläche, ein parabolisch gekrümmtes Geschwindigkeitsprofil in  $x$ -Richtung (parallel zur Ebene) zugrunde gelegt (siehe Abb. 2.6). Dieses führt zu einem Druckgradienten von  $\nabla p \approx \eta v/d^2$ .

Somit hängt der scherende Kraftanteil, ebenso wie die zuvor behandelten Komponenten, direkt von der aufgebrachten Normalkraft ab. Der Reibwert im Bereich der Hydrodynamik ist bei gleichbleibenden äußeren Parametern direkt proportional zu  $\sqrt{v}$ . Dies bedeutet, dass bei zunehmender Geschwindigkeit im Bereich der Flüssigkeitsreibung ein Aufschwimmen des Gegenkörpers wahrscheinlicher wird und damit die Schmierfilmdicke zwischen den Reibpartnern zunimmt. Durch den Druckaufbau in der Flüssigkeit vor dem Kontakt muss eine zunehmende Kraftkomponente überwunden werden, wodurch der Reibwert ansteigt. Ebenso führt eine Verbreiterung der Auflagefläche oder Erhöhung der Normalkraft zu einer Erhöhung des Reibwerts.

Hauptsächlich im Bereich der Misch- und Flüssigkeitsreibung trägt die scherende Kraftkomponente zur Gesamtreibkraft bei. Sie ist vorrangig durch die innere Reibung im Schmiermedium



bestimmt und kann demzufolge durch eine geeignete Anpassung der Schmiermitteleigenschaften verringert werden. So führt eine Reduktion der Viskosität direkt zu einer Optimierung der Reibungskraft. Daneben ermöglicht eine geringere Rauheit der Reibpartner einen schnelleren Übergang in die genannten Reibungsbereiche und kann eine Verringerung des Reibwerts bewirken.

Die Reibkraft im tribologischen System wird somit durch unterschiedliche Reibmechanismen bestimmt. Diese treten meist in Überlagerung auf, was eine Trennung durch herkömmliche Untersuchungsmethoden häufig erschwert. Obwohl der Reibwert experimentell aus der Tangentialkraft ermittelt werden kann, sind die zugrundeliegenden Mechanismen nicht immer eindeutig zuzuordnen. Je nach Materialpaarung, Belastungssituation und Umgebungsbedingungen lässt sich ein Reibwert angeben, welcher als Systemgröße definiert ist. Damit werden im Reibwert unterschiedliche Einflussfaktoren dargestellt. Durch eine geeignete Kombination von Tribopartnern können daneben Materialeigenschaften ermittelt sowie vergleichende Untersuchungen angestellt werden.

Häufig wird davon ausgegangen, dass Reibung auch ohne Verschleiß festzustellen ist. Dies trifft jedoch nur vordergründig zu, da der auftretende Verschleiß oft aufgrund der geringen Verschleißmasse nicht detektiert werden kann. Vor allem die Energieumwandlung äußert sich in Materialabtrag und damit in Verschleiß. Im Folgenden wird daher auf das zweite Themengebiet der Tribologie und dessen Verbindung zur Reibung eingegangen.

### 2.3.2 Verschleiß

Neben der Reibung spielt der Verschleiß bei der Betrachtung tribologischer Phänomene eine elementare Rolle. Verschleiß ist definiert als „der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch tribologische Beanspruchung“ [CH10]. Die Wirkung auf den betreffenden Festkörper ist, ebenso wie bei der Reibung, bestimmt durch diverse Variablen wie beispielsweise der Normalkraft, Geschwindigkeit oder Schmierung (Kap. 2.3). Reibung und Verschleiß sind untrennbar miteinander verknüpft und ziehen eine kontinuierliche Umwandlung von kinetischer Energie in Deformations- oder Wärmeenergie mit sich. Darüber hinaus weist hinreichend großer Verschleiß aber auch das Defizit auf einen Funktionalitätsverlust realer Bauteile, bis hin zum Systemversagen, hervorzurufen. Da dem Verschleißschutz in bewegten Systemen eine große Aufmerksamkeit zukommt, werden die hier untersuchten DLC-Schichten häufig als verschleißmindernde Hartstoffschichten eingesetzt.

Die Untersuchung von Verschleißerscheinungen unterscheidet quantitative und qualitative Methoden. Zum einen wird die geometrische Ausdehnung einer Verschleißspur (Länge  $W_1$ ,

Fläche  $W_A$  und Volumen  $W_V$ ), zum anderen deren Erscheinungsform, welche auf einen Verschleißmechanismus rückführbar ist, betrachtet. Als Verschleißreferenz wird die Verschleißrate  $k_V$  verwendet, welche sich aus dem Verschleißvolumen nach Archard [Arc53] berechnet zu

$$k_V = \frac{W_V}{s \cdot F_N}. \quad (2.16)$$

Die auf die Energie (Gleitweg  $s$ ; Normalkraft  $F_N$ ) normierte Verschleißrate stellt ebenso wie die Reibungszahl eine Systemgröße dar. Dennoch können anhand dieser Rate Verschleißergebnisse miteinander verglichen werden [CH10]. Neben der Volumen- Verschleißrate wird ebenso eine auf die Länge  $k_l$  oder Fläche  $k_A$  bezogene Größe definiert. Häufig wird statt der in Gleichung 2.16 verwendeten Definition der Verschleißrate die Konstante  $K_V = k_V \cdot H$  als solche festgelegt (z.B. [FDE08]), wobei  $H$  die Härte des weicheren Reibpartners angibt. Dies verdeutlicht den Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Körper im tribologischen Kontakt. Daneben wirken sich auf die Verschleißrate auch Materialparameter wie die Rauheit, Elastizität oder die Fähigkeit zur Reaktionsschichtbildung aus.

Die Verschleißrate gibt keinen Aufschluss über die vorherrschenden Verschleißmechanismen, weswegen diese getrennt betrachtet werden. Die nachfolgend genannten Verschleißmechanismen erlauben es, qualitative Schlüsse über die Verschleißerscheinung zu ziehen. Die häufigsten Erscheinungsformen Adhäsion, Abrasion, tribochemische Reaktion und Oberflächenzerrüttung können einzeln oder in Mischformen auftreten, wobei meist die Mischform dominiert. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Erscheinungsformen fließend stattfinden.

## Adhäsion

Durch das Einbringen von Energie in Form von hohen (lokalen) Pressungen und Reibungswärme wird die Bildung atomarer und molekularer Bindungen zwischen zwei Reibpartnern möglich. Werden diese Bindungen durch die Relativbewegungen der haftenden Oberflächen in der Grenzfläche oder den angrenzenden Bulkbereichen getrennt, tritt Adhäsion auf. Der resultierende Materialübertrag (vgl. Abb. 2.4 a) kann zur Ausbildung von Löchern, Schuppen und Verschleißpartikeln führen (siehe z.B. [CH10]). Daneben kann ebenso eine Grenzflächenschicht, wie ein dritter Körper oder Transferfilm [FDE08], entstehen. Abhängig von der Stärke der Wechselwirkung hat dies beispielsweise lokale Ablösungen der DLC- Schicht vom Grundmaterial zur Folge, falls die Adhäsionskräfte zwischen der Schicht und dem Grundmaterial kleiner, als die zwischen Gegenkörper und DLC- Film sind. Obwohl DLC- Schichten häufig als chemisch inert

angenähert werden [Rob92], sind auch bei diesen nicht vernachlässigbare, atomare Wechselwirkungen zu beobachten (z.B. [Kan06]).

Üblicherweise wird dem Verschleiß durch Adhäsion mit der Verwendung geeigneter Zwischenmedien begegnet, welche zur Trennung der betreffenden Oberflächen führen (vgl. z.B. [MBB11]). Da DLC-Beschichtungen aufgrund ihrer kovalenten Bindungen eine geringere Adhäsionsneigung als Metalloberflächen aufweisen, bewirkt der Einsatz der Dünnschichten ebenfalls eine Reduktion des adhäsiven Verschleißes.

### **Abrasion**

Wie in Abbildung 2.4 b dargestellt, bezeichnet die Abrasion das Eindringen eines härteren in einen weicheren Körper bei tangentialer Bewegung. Die meist durch Asperiten oder Fremdpartikel verursachten Materialschäden äußern sich in Mikropflügen, Mikrospanen, Mikroermüden und Mikrobrechen [ZG81]. Bei den hier untersuchten Werkstoffpaarungen tritt Abrasion hauptsächlich am weicheren, nicht beschichteten Gegenkörper auf. Im Allgemeinen fällt eine Unterscheidung von abrasivem und adhäsivem Verschleiß schwer, da beide eine Materialbeschädigung in Gleitrichtung nach sich ziehen [Rab95]. Im Gegensatz zu den meist oberflächlichen und unregelmäßigen Ablösungen beim Adhäsivverschleiß fallen abrasive Materialabtragungen aber meist durch ihre scharfen und tiefen Ausbrüche auf. Entgegnet werden kann der Abrasion beispielsweise durch eine Reduktion der Rauheit der sich in Kontakt befindenden Körper. Ebenso wird der Widerstand gegen abrasiven Verschleiß durch die Wahl härterer Reibpartner erhöht.

### **Tribochemische Reaktion**

Die tribochemische Reaktion ist im vorliegenden System vergleichbar mit dem adhäsivem Verschleiß. Sie betrachtet die chemische Reaktion mit der Umgebung oder dem Zwischenmedium (Abb. 2.4 c), bedingt durch den tribologischen Energieeintrag und führt zu Reaktionsprodukten wie beispielsweise der Tribooxidation. Da hier geschmierte Reibkontakte untersucht werden, ist die Reaktionswahrscheinlichkeit mit der Umgebung stark reduziert. Aufgrund des Einsatzes von kohlenstoffbasierten Motorölen als Schmiermedien ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen adhäsivem und tribochemischem Verschleiß analytisch schwer zugänglich. Eine Möglichkeit, die Bindungsursache zu klären, besteht beispielsweise in einer Isotopenmarkierung der Kohlenstoffschicht oder des kohlenstoffbasierten Öls, welche hier nicht vorgenommen wurde. Somit wird im Folgenden nicht zwischen den beiden genannten Verschleißmechanismen unter-

schieden. Reduziert wird der durch tribochemische Reaktion hervorgerufene Verschleiß durch die Wahl geeigneter, auf die Reibpartner angepasster Zwischenmedien.

### **Oberflächenzerrüttung**

Eine wechselnde mechanische Belastung kann zur Oberflächenzerrüttung (Ermüdung) führen [CH10]. Bedingt durch wiederholte Belastungs- und Entlastungszyklen werden Defekte im Festkörper destabilisiert. Dies äußert sich im Aufbrechen der Oberfläche durch Risse und Grübchen. Sowohl Gitterfehler, Versetzungen als auch Übergänge zwischen unterschiedlichen Materialien sind damit die Ausgangspunkte dieser Verschleißerscheinung, welche bis zur Ausbildung von abgetrennten Partikeln führen kann. Im Verschleißbild ist die Oberflächenzerrüttung ähnlich der Abrasion. Eine Minimierung von Ermüdungserscheinungen wird neben einer Anpassung der Belastung durch die Verwendung von Materialien mit geringer Defektdichte und der Optimierung von Grenzflächenübergängen erreicht. Vor allem Letzteres ist bei der Betrachtung von Beschichtungen von Bedeutung.

Neben den vier genannten Verschleißerscheinungsformen, von welchen die Adhäsion und Abrasion etwa 80 % des gesamten Verschleißes darstellen [Rab95], treten auch, abhängig von der Materialpaarung, weitere Mechanismen auf. Der Vollständigkeit halber seien Erosion, welche auch als Teilgebiet der Abrasion betrachtet werden kann, Kavitation, Fressen und Pitting genannt. Aufgrund der verwendeten Materialien ist in den hier untersuchten Systemen jedoch keine dieser Erscheinungsformen anzutreffen.

Somit sind die grundlegenden Einflussgrößen im tribologischen System und deren Auswirkung auf die Messgrößen Reibwert und Verschleißrate, welche vor allem im Kapitel 3.3 und Kapitel 4 wieder aufgegriffen werden, genannt. Deutlich wird, dass Reibung und Verschleiß stark miteinander verknüpft sind, ein direkter Zusammenhang sich jedoch vorrangig phänomenologisch äußert. So ist die Verschleißrate beispielsweise direkt von der Härte der Materialien bestimmt (Gl. 2.16), die Reibung jedoch von der Elastizität (Gl. 2.8 und 2.13). Verschleiß äußert sich entweder in langsamem und stetigem (Adhäsion) oder schnellem und sprunghaftem Materialabtrag (Abrasion). Eben dieses Verhalten spiegelt sich im zeitaufgelösten Reibwert wider. Während eine Verschleißerscheinung immer mit einer messbaren Reibkraft einhergeht, kann Reibung existieren, ohne dass offensichtlicher Verschleiß auftritt. Durch geeignete Materialwahl und Vorbehandlung der Reibpartner sowie der Verwendung angepasster Schmiermedien werden sowohl Reibung als auch Verschleiß reduziert und damit das tribologische Verhalten optimiert.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

Ausgehend von den zuvor genannten grundlegenden Zusammenhängen wird im Folgenden auf die experimentelle Herstellung und Untersuchung der amorphen Kohlenstoffschichten eingegangen. Dabei wird, neben den Eigenschaften und der Reinigung der Substrate, deren Beschichtung betrachtet. Um eine Entwicklung und Optimierung der so erhaltenen DLC- Beschichtungen zu ermöglichen, ist der Einsatz variierender Untersuchungsmethoden zur bestmöglichen Charakterisierung nötig. Daher wird ein Überblick der Analysemethoden sowohl zur Prüfung der strukturellen Eigenschaften als auch zur Ermittlung mechanischer und tribologischer Charakteristika gegeben.

### 3.1 Herstellung

Die Deposition amorpher Kohlenstoffe erfolgt auf Substraten mit variierenden Materialeigenschaften und Oberflächenbeschaffenheiten. Daneben sind die verwendeten Gegenkörper für die tribologische Untersuchung von Bedeutung. Auf den Substraten werden nach einer spezifischen Reinigung unterschiedliche Schichtsysteme abgeschieden. Hauptsächlich die Deposition der DLC- Beschichtung stellt einen relevanten Prozessschritt dar, weswegen dieser in der optischen Plasmaemissionsspektroskopie untersucht wird.

#### 3.1.1 Substrate

Eine große Anzahl unterschiedlicher Substrate steht für die Beschichtung mit amorphen Kohlenstoffen zur Verfügung. Abhängig von der eingesetzten Untersuchungsmethode wird aufgrund der gerätespezifischen Anforderungen das am besten zur Analyse geeignete Substrat beschichtet. Die Auswahl wird anhand der Geometrie, oder aus Gründen wie einer möglichen magnetischen Beeinflussung oder Eignung für die Weiterbearbeitung getroffen. Verwendet werden

Tabelle 3.1: Geometrie, Rauheit (nach [DIN10, DIN98]) und mechanische Eigenschaften (nach [OP92]) der verwendeten Substrate.

	Si	X155CrVMo12-1	X38CrMoV5-1	X38CrMoV5-1
Geometrie	Wafer	Zylinder	Quader	Schlepphebel
Abmessung [mm]	$h = 0,50 \pm 0,01$ $b, l$ variabel	$h = 10,0 \pm 0,3$ $r = 15,0 \pm 0,2$	$h = 3,0 \pm 0,2$ $b, l = 10,0 \pm 0,2$	$l = 33,9 \pm 0,1$ $b = 8,0 \pm 0,1$
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,01	0,06	0,06	0,10
$R_{pk}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0,012 \pm 0,004$	$0,037 \pm 0,006$	$0,040 \pm 0,002$	$0,118 \pm 0,015$
$E$ [GPa]	$165,9 \pm 4,3$	$251,9 \pm 7,2$	$247,1 \pm 6,7$	$248,0 \pm 9,8$
$H$ [GPa]	$10,7 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,2$

Silizium Wafer und unterschiedlich legierte Stähle, deren Zusammensetzung, Oberflächenbeschaffenheit und mechanische Eigenschaften in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Aus der großen Anzahl unterschiedlicher Rauheitskennwerte werden hier die mittlere Rauheit  $R_a$ , welche das arithmetische Mittel der Abweichung von der Mittellinie angibt [DIN10] und die reduzierte Spitzenhöhe  $R_{pk}$ , die die gemittelte Höhe der aus dem Kernbereich herausragenden Spitzen bestimmt [DIN98], herausgegriffen. Vor allem die reduzierte Spitzenhöhe stellt für die Beschichtung tribologischer Kontaktpartner ein entscheidendes Kriterium dar, da sie sowohl auf die Homogenität der Beschichtung Einfluss nimmt als auch das Einlaufverhalten mitbestimmt.

Silizium zeichnet sich durch seine geringe Oberflächenrauheit aus und weist eine ähnliche Härte wie die angegebenen Stahlsubstrate auf. Wegen seiner mangelnden magnetischen Ordnung wird es bevorzugt für Laboruntersuchungen, welche mit geladenen Teilchen arbeiten, eingesetzt, wodurch eine Beeinflussung der Messung durch den Untergrund minimiert wird. Einen weiteren Vorteil stellt die einfache geometrische Anpassung an vorherrschende Gerätebedingungen durch Brechen der beschichteten Substrate dar. Wegen seiner Sprödigkeit zeigt Silizium in tribologischen Untersuchungen nur eine bedingte Eignung, da bei Verwendung hoher Lasten schnell ein Substratbruch auftritt, der zum Versagen des Gesamtsystems führt.

Zur Analyse tribologischer Eigenschaften werden bevorzugt Stahlsubstrate eingesetzt. Diese weisen abweichend vom Silizium keine einkristalline Struktur auf, bieten aber eine große Freiheit in Stabilität und Formgebung. Für Laboruntersuchungen eignen sich vorrangig flache Proben, welche in Form der Zylinder und Quader aus Tabelle 3.1 realisiert werden. Beide hochlegierten Stähle bieten eine gute Zähigkeit und Verschleißbeständigkeit. Ihre Anlasstemperatur liegt über  $500^\circ\text{C}$ , weswegen sie sich für die Beschichtung in einem großen Temperaturbereich eignen. Der Warmarbeitsstahl X38CrMoV5-1 wird bevorzugt als Grundmaterial für Schlepphebel und andere Motor-Komponenten herangezogen, da mit diesem - im Unterschied zu dem Kaltarbeitsstahl X155CrVMo12-1 - eine hohe Warmfestigkeit sichergestellt ist. Die physikali-

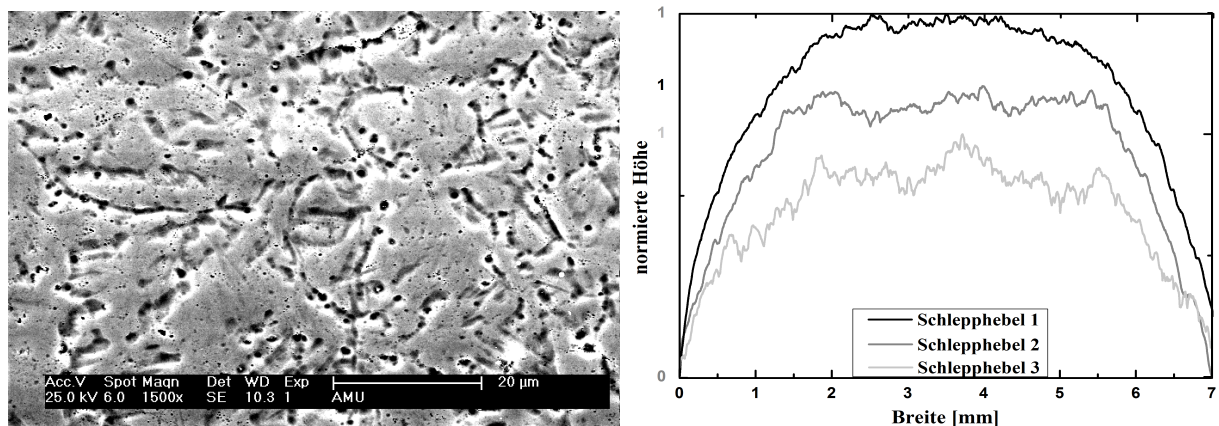


Abbildung 3.1: REM- Aufnahme und normierte Oberflächenprofile unbeschichteter Schlepphebel, die zur verbesserten Übersichtlichkeit in der Ordinate versetzt sind.

sche Analyse und mechanische Prüfung der DLC- Beschichtungen erfolgt auf flachen Stahlsubstraten, falls ohne geladene Partikel gearbeitet wird. Dabei ist zur Optimierung der Topografie eine zusätzliche Vorbehandlung der Testsubstrate durch Polieren und Läppen möglich.

Für die anwendungsbezogene Untersuchung der Beschichtungen werden Schlepphebel aus X38CrMoV5-1 als Substrate verwendet. Härte und Elastizitätsmodul sind vergleichbar mit denen der Quader und Zylinder. Die Rauheit dagegen weicht stark von diesen ab. Die technischen Oberflächen, welche in einem industrialisierten Schleifprozess geglättet werden, weisen einen großen Toleranzbereich auf. Eine mikroskopische Aufnahme einer charakteristischen Gleitfläche des Schlepphebels ist in Abb. 3.1 dargestellt. Aufgrund des Polierens und Trowalisierens des Schmiedeteils, mit Hilfe von rauen Gegenkörpern als Festkörper oder Suspension, werden vorrangig Spitzen abgetragen, Täler jedoch nicht verkleinert. Der stochastische Glättungsprozess führt zu einer Variation der Rauheit aber auch der Bauteilgeometrie (vgl. Oberflächenprofile in Abb. 3.1). Dies stellt zum einen eine Herausforderung an die Schichtqualität und -eigenschaften, zum anderen an die Bewertung der Untersuchungsergebnisse dar.

Die in den tribologischen Untersuchungen verwendeten Gegenkörper sind meist nicht beschichtet. Eingesetzt werden Kugeln aus Wälzlagerstahl 100Cr6 und Nockenwellen aus niederlegiertem, plasmanitriertem W1- Stahl. Abhängig vom angewandten Labortest werden verschiedene Kugeln zur Untersuchung herangezogen. Im Tribometer- Test (Kap. 3.3.1) werden 100Cr6- Kugeln mit einem Radius von  $r = 5 \text{ mm}$ , einer Rauheit von  $R_{pk} = 0,04 \pm 0,01 \text{ µm}$  und einer Härte von etwa  $H = 59 \text{ HRC}$  als Gegenkörper eingesetzt. Größere Stahlkugeln ( $r = 15 \text{ mm}$ ) mit vergleichbarer Rauheit und Härte ( $R_{pk} = 0,02 \pm 0,01 \text{ µm}$ ,  $H \approx 60 \text{ HRC}$ ) rotieren in der Tribologiemesszelle (Kap. 3.3.2) über der Beschichtung. Im Attrappenprüfstand (Kap. 3.3.3) werden Nockenwellen als Gegenkörper zum Schlepphebel angewandt. Diese geglätteten Schmiedeteile

weisen eine mittlere Rauheit von  $R_{pk} = 0,23 \pm 0,04 \mu\text{m}$  bei einer Härte von 60 bis 66 HRC auf. Anhand diverser Glättungsverfahren, wie beispielsweise dem Trowalisieren, kann auch bei diesem Bauteil eine Nachbehandlung der Oberflächen vorgenommen werden.

Die Verwendung unterschiedlicher Materialien als Substrate für die Beschichtung ermöglicht eine Optimierung der Bedingungen für die vorgesehene Untersuchungsmethode. Jedoch beeinflussen das Substratmaterial und die Topografie das Schichtwachstum [Lüt01], weswegen die Ergebnisse nicht ungeprüft vergleichbar sind. Eine große Anzahl der untersuchten amorphen Kohlenstoffe wird daher bevorzugt auf gleichen oder ähnlichen Substraten abgeschieden.

### 3.1.2 Probenpräparation

Die Vorbereitung für das Beschichtungsverfahren stellt die Reinigung der Substrate dar. Auf die Grundkörper werden in einem PVD-Beschichtungsschritt metallische Zwischenschichten zur Haftvermittlung aufgebracht, gefolgt von a-C:H-Schichten, welche auf Basis eines PACVD-Prozesses entstehen.

Die verschiedenartigen Substrate erfahren vor dem Beschichten unterschiedliche Reinigungsprozesse. Die verwendeten Silizium Wafer werden jeweils 15 min in den Lösungsmitteln Aceton und Isopropanol gefolgt von destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Da die metallischen Substrate und Bauteile zum Korrosionsschutz in Konservierungsölen und Langzeitkonservierungsmitteln gelagert werden, wird vor dem Beschichten eine auf diese Mittel angepasste Reinigungslinie durchlaufen. Zunächst findet in einer alkalischen Lösung ( $pH = 10$ ; Galvaprep SU 99, NGL Cleaning Technology) eine Vorreinigung mit Ultraschallunterstützung statt. Die Substrate erfahren nach einer Wasserspülung eine leicht basische Behandlung ( $pH \approx 8,5$ ; Optical 17.89, NGL), welche zusätzlich für Korrosionsschutz sorgt. In der sich anschließenden Kaskadenspülung mit Reinstwasser werden die Substrate erneut gespült, abgeblasen und in einem Vakuumtrockner getrocknet, wodurch die Reinigung nach insgesamt etwa 45 min abgeschlossen ist. Weitere Details zum Reinigungsprozess werden zum Schutz des internen Wissensstands ausgespart.

Nach einer zeitnahen Überführung der Bauteile in die Beschichtungskammer schließt sich dort ein Argon-Sputter Prozess an (vgl. Abschnitt 2.1.2), welcher den aufgetragenen Korrosionsschutz sowie durch den Transport an Luft entstandene Monolagen (z.B. Oxidschichten) entfernt. Daneben ermöglicht dieser Prozessschritt eine Aktivierung der Oberfläche, wodurch die Adhäsion der Haftschichten verbessert werden kann. Das Sputtern findet über etwa zwei Stunden im Hochvakuum ( $p = 10^{-3} \text{ Pa}$ ) statt und beinhaltet eine kontinuierliche Steigerung der



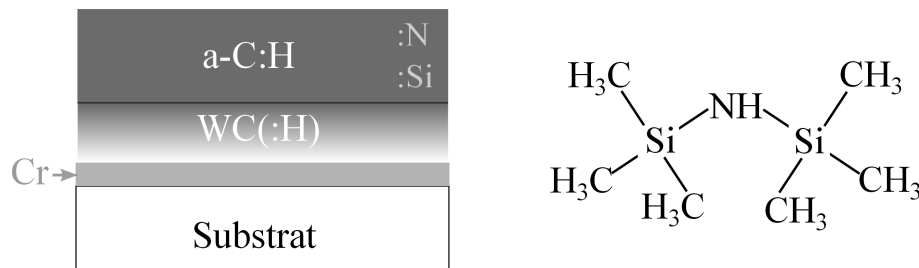


Abbildung 3.2: Lagenstruktur aus Haft-, Stütz- und Funktionsschicht auf Substrat und Struktur des HMDS- Moleküls zur Siliziumdotierung.

ins Plasma eingekoppelten Leistung. Dieser Prozess ermöglicht den Abtrag weniger Atomlagen und stellt damit eine oberflächensensitive Reinigung der Bauteile dar.

Auf die gereinigten Substrate wird, wie in Abb. 3.2 dargestellt, ein Lagenaufbau aus Haft-, Stütz- und DLC- Schicht abgeschieden. In Versuchsreihen erfolgte eine Optimierung der Haft- und Stützsichten sowohl durch Variation der Schichtdicke als auch der Herstellungsparameter der einzelnen Schichten. Diese Entwicklung wird jedoch nicht näher betrachtet, da das Hauptaugenmerk auf der DLC- Funktionsschicht liegt. Die für die Anwendung am besten geeignete Schichtstruktur wird im Folgenden beschrieben. Eine dünne Chromschicht ( $d = 0,28 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ) stellt die erste Adhäsionsschicht dar und ermöglicht eine gute Haftung an das Substrat. In einem Gradienten findet der Übergang zum Wolframcarbid statt. Die WC- Schicht weist mit einer Dicke von  $d = 0,73 \pm 0,04 \mu\text{m}$  eine größere Schichtdicke als die Chromschicht auf. Durch Zuführen geringer Mengen Acetylen, hin zur DLC- Schicht, geht die Wolframcarbid-Schicht in eine wasserstoffdotierte Schicht über ( $\text{W-C:H}$ ) und bietet somit optimierte Bedingungen für die Adhäsion der folgenden wasserstoffhaltigen Kohlenstoffe. Bei beiden Magnetron-Sputter- Prozessen wird Argon als Sputter- Gas verwendet. Über eine Änderung der Kathodenleistung, des Spulenstroms und des Argonflusses ist neben der Abscheiderate auch die Härte und der Elastizitätsmodul der Untergrundschichten variabel. Wo nicht anders genannt, beträgt die Gesamthärte des Chrom-Wolframcarbid- Schichtaufbaus etwa 18 GPa, bei einem Elastizitätsmodul von  $E \approx 260 \text{ GPa}$ .

Amorphe Kohlenstoffe stellen die Funktionsschicht dar. Sie werden vorrangig mit Hilfe des Precursors Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) in einem PACVD- Schritt auf das Wolframcarbid aufgebracht. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in der Optimierung der amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffe, weswegen die Prozessparameter für deren Beschichtung zum Teil stark variiert werden. Bei allen  $a\text{-C:H}$ - Varianten wird die Beschichtungstemperatur von  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschritten und der Kammerdruck beträgt etwa 1 Pa. Sowohl die Anregungsfrequenz als auch die

eingekoppelte Leistung werden variiert. Hier stehen Frequenzen zwischen 0 und 100 kHz und eine Leistung zwischen etwa 1 und 7,5 kW zur Verfügung. Zur Erhöhung des Wasserstoffgehalts wird daneben Methan ( $\text{CH}_4$ ) - im Verhältnis 1 : 4 zum Acetylen - als Precursor verwendet. Dies führt im allgemeinen zu einem Anstieg von Druck, Temperatur und Leistung bei gleichbleibenden äußeren Beschichtungsparametern. Die Dotierung mit Silizium erfolgt aus dem Trägergas Hexamethyldisilazan ( $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$ ; HMDS), dessen Molekülstruktur in Abb. 3.2 dargestellt ist. Der maximal verwendete Fluss an HMDS beträgt 10 sccm. Die Dotierung mit Stickstoff, welche aus elementarem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) erfolgt, geschieht bei einem Maximalfluss von bis zu 300 sccm. Der Depositionsprozess findet größtenteils ohne den Einsatz von Argon statt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass je nach Substrat und dessen Vorbehandlung eine speziell abgestimmte Reinigung unerlässlich ist. Der Reinigungsprozess wird ebenso wie der Aufbau der Haft- und Stützsichten nicht vordergründig betrachtet und im Regelfall bei in dieser Arbeit optimierten Parametern konstant gehalten. Für die Deposition stehen unterschiedliche Precursorgase und Prozessparameter zur Verfügung, die eine Variation der DLC-Beschichtung in weiten Bereichen erlaubt.

### 3.1.3 Emissionsspektroskopie im Herstellungsprozess

Die optische Plasmaemissionsspektroskopie ermöglicht eine Abschätzung des Einflusses der Geometrie einer zu beschichtenden Komponente auf die Plasmaausbreitung im PACVD-Prozess. Dies dient einer ersten Einschätzung der Homogenität der resultierenden Beschichtung über dem Bauteil. In Kombination mit weiteren Untersuchungsmethoden kann damit eine Bewertung der Auswirkung des Herstellungsprozesses auf das tribologische Verhalten vorgenommen werden. In dieser Arbeit wird die Plasmaverteilung in Abhängigkeit von äußeren Einstellparametern zunächst an einer gut einsehbaren Laboranlage getestet, um diese mit der industriellen Beschichtungskammer zu vergleichen. Daneben erfolgt eine qualitative Gegenüberstellung der Emissivität der beiden eingesetzten Beschichtungsplasmen in der industriellen Beschichtungskammer.

Die Verwendung der Beschichtungskammer im Labormaßstab (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Durchmesser etwa 1 m, Höhe etwa 0,6 m) ist aufgrund der eingeschränkten optische Zugänglichkeit der industriellen Anlage erforderlich. Darüber hinaus bildet sich in der industriellen Beschichtungskammer ein schwächer emittierendes Plasma als in der Laboranlage aus, wodurch die Messurabilität der Geometrieabhängigkeit eingeschränkt ist. Die Unterschiede der beiden Beschichtungsanlagen, vor allem auch die nicht einheitliche Emissi-

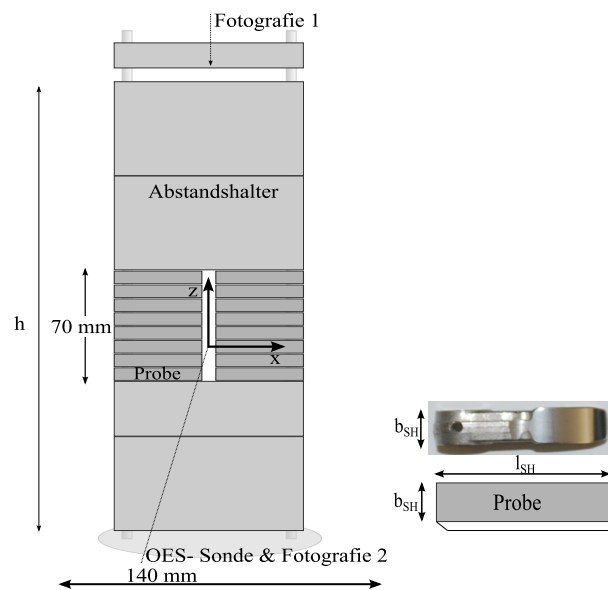


Abbildung 3.3: Aufbau des Probenhalters mit Definition des verwendeten Koordinatensystems.

vität, bedingt eine Prüfung der qualitativen Übertragbarkeit. Diese wird in Abschnitt 4.1.2 mit Hilfe eines Argonplasmas untersucht.

Die Halterung der zu beschichtenden Schlepphebel ist in beiden Beschichtungskammern ähnlich und unterscheidet sich nur bedingt durch die abweichenden Kammergrößen. In der Laboranlage beträgt die Höhe des Aufbaus  $h = 0,4\text{ m}$  und in der industriellen Kammer  $h = 0,85\text{ m}$ , während alle weiteren Abmaße konstant gehalten werden. Mit Hilfe einer variierenden Anzahl von Abstandshaltern aus Stahl werden, wie in Abb. 3.3 dargestellt, jeweils 16 Bauteile vor dem Sichtfenster positioniert. Die Schlepphebel sind dabei auf zwei Stahlstangen aufgereiht. In der Laboranlage befindet sich ein zusätzliches Sichtfenster in vertikaler Fortsetzung des Aufbaus (Fotografie 1), durch welche eine Aufnahme des Plasmas erfolgt. Die Sonde zur optischen Emissionsspektroskopie befindet sich außerhalb der Beschichtungskammer, senkrecht zum in der Abbildung definierten Koordinatensystem und kann sowohl in horizontaler (x) als auch in vertikaler (z) Richtung in Millimeterabständen bewegt werden. Aus dieser Richtung sind ebenso fotografische Aufnahmen (Fotografie 2) möglich.

Durch die Sonde bzw. Linse wird bei der optischen Spektroskopie das vom Plasma emittierte Licht in einen Lichtleiter eingekoppelt und über ein Spektrometer von einer nachgeschalteten CCD- Kamera aufgenommen. Im Brennpunkt beträgt die Strahlaufweitung des nahezu parallelen Strahls etwa 3 mm im Durchmesser, was zu einer Einschränkung der Messauflösung führt. Bei der Messung erfolgt die Integration - abhängig von der Plasmazusammensetzung - großenteils im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen etwa 300 nm und 850 nm in direkter Sichtli-

nie auf die Bauteile, wodurch eine Korrektur mittels der Plasmalänge  $l_{\text{Plasma}}$  zur Quantifizierung erforderlich ist.

Zur Analyse der im Plasma auftretenden Veränderung der Emissivität mit der Form der untersuchten Komponente werden jeweils charakteristische Linien der Spektren herangezogen, welche auf definierte Übergänge in den angeregten Atomen und Molekülen zurückzuführen sind (vgl. Tab. 3.2). Die Fläche unter den Peaks, die mit Hilfe einer Gaußkurve angenähert wird, gibt die Anzahl der Photonen  $C_{k,j}(\lambda)$  wieder, die in der Integrationszeit  $t_{\text{int}}$  gemessen wird. Die Anzahl der Photonen wird jeweils um das Untergrundsignal  $C_U(\lambda)$  reduziert (vgl. [CBSL98]), welches im gleichen Aufbau ohne Plasmaleuchten aufgenommen wird. Die Emissivität des Übergangs  $I_{k,j}$  berechnet sich zu

$$I_{k,j} = \int_{\lambda_l}^{\lambda_r} (C_{k,j}(\lambda) - C_U(\lambda)) \cdot K(\lambda) d\lambda / (t_{\text{int}} \cdot l_{\text{Plasma}}) \quad (3.1)$$

durch Integration über den Peak in seinen Grenzen  $\lambda_l$  und  $\lambda_r$ . Aufgrund der Verwendung zweier Messapparaturen mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit ist zum Vergleich der Daten eine Anpassung der Messwerte erforderlich. In der Rechnung wird daher die jeweils zugehörige Kalibrierkurve  $K(\lambda)$  der Messsysteme berücksichtigt. Als zusätzlicher Parameter geht in Gleichung 3.1 die Plasmalänge  $l_{\text{Plasma}}$  ein. Diese Korrektur durch die Ausdehnung des Plasmas ist begründet in der Funktionsweise der optischen Plasmaemissionsspektroskopie, welche in direkter Durchsicht arbeitet und somit zu einer Überbewertung der gemessenen Intensität führen kann. Eine gute Abschätzung der Plasmaausdehnung liefert die fotografische Aufnahme durch das vertikale Sichtfenster (Fotografie 1).

Der Einfluss von variierendem Kammerdruck, als einfach zu manipulierendem äußeren Einstellparameter, auf das sich ausbildende Plasmaprofil wird in dieser Arbeit zunächst mit Hilfe eines Argon-Plasmas in der Laboranlage untersucht. Dabei werden drei Argonlinien der Wellenlängen  $\lambda_1 = 750,39 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 810,37 \text{ nm}$  und  $\lambda_3 = 811,53 \text{ nm}$  betrachtet, welche wie in Tabelle 3.2 aufgeführt aus unterschiedlichen Energieniveaus resultieren. Das Verhältnis aus den unterschiedlichen Linien erlaubt vergleichende Rückschlüsse über die Elektronentemperatur zu ziehen und somit eine qualitative Bewertung der Homogenität des Plasmas in Abhängigkeit vom Ort vorzunehmen. Wie zuvor genannt, können die so erzielten Ergebnisse größtenteils auf ein wasserstoffbasiertes Plasma ( $p(\text{H}_2) : p(\text{Ar}) = 9 : 1$ ) übertragen werden, da sich die Plasmaausdehnung beim Übergang zum Wasserstoffplasma nur geringfügig ändert. Im Vordergrund der Messung steht eine homogene Ausbreitung, bei gleichbleibenden Plasmaparametern zu erzielen, um damit in Folge mit dem beschichtenden Plasma eine möglichst gleichmäßige Schichtverteilung auf den Schlepphebeln zu erhalten.

Tabelle 3.2: Ausgewählte, zur optischen Spektroskopie herangezogene Linien und Banden mit Übergangsniveaus und Anregungsenergie [SS68, Nat10, PG76].

Spezies	Spektrallinie [nm]	Übergang $n_j - n_k$	Anregungsenergie $E_A$ [eV]
Ar I	811,53	$1s_5 \leftarrow 2p_9^1$	13,08
Ar I	810,37	$1s_4 \leftarrow 2p_7^1$	13,15
Ar I	750,39	$1s_2 \leftarrow 2p_1^1$	13,48
H $_{\alpha}$	656,28	$n = 2 \leftarrow n = 3^2$	12,09
H $_{\beta}$	486,13	$n = 2 \leftarrow n = 4^2$	12,75
H $_{\gamma}$	434,05	$n = 2 \leftarrow n = 5^2$	13,05
C I	247,86	$3s^1 1P^0 \leftarrow 2p^2 1S^3$	7,69
CH	$\approx 430$	$X^2\Pi \leftarrow A^2\Delta^3$	2,90
C $_2$	516,52	$X^3\Pi_u \leftarrow A^3\Pi_g^3$	2,39
N I	821,63	$3s^4P \leftarrow 3p^4P^0^3$	11,84
N $_2^+$	388-391	$X^2\Sigma_g^+ \leftarrow B^2\Sigma_u^+^3$	18,90

<sup>1</sup> Paschen- Notation

<sup>2</sup> Hauptquantenzahlen n

<sup>3</sup> Atom- und Molekülzustände

Die schrittweise Anpassung an die realen Beschichtungsbedingungen im Produktionsprozess erfordert einen Vergleich grundsätzlicher Abhängigkeiten der Plasmen in den beiden verwendeten Beschichtungskammern. Hierzu eignet sich die Betrachtung der Druck- und Spannungsabhängigkeit eines Argonplasmas in beiden Anlagen. Zeigt sich trotz anderer Dimensionierung ein qualitativ ähnlicher Verlauf der Emissivität in Abhängigkeit von den gewählten Parametern, so können grundlegende Trends übertragen werden.

Der Übergang vom wasserstoffbasierten zum reaktiven Methan- ( $p(\text{CH}_4) : p(\text{H}_2) = 9:1$ ) bzw. Acetylenplasma ( $p(\text{C}_2\text{H}_2) : p(\text{H}_2) = 9:1$ ) wird in der industriellen Beschichtungskammer untersucht. Neben den festen Mischungsverhältnissen werden ebenso weitere Prozessrelevante Zusammensetzungen vergleichend betrachtet. Aus der Vielzahl spektraler Linien werden einige aufgrund ihrer hohen relativen Intensität herausgegriffen (vgl. Tab. 3.2), um Abhängigkeiten der Emissivität vom Kammerdruck, der anliegenden Spannung oder dem Mischungsverhältnis zu ermitteln. Somit kann eine vergleichende Bewertung der Änderung der chemischen Zusammensetzung des Plasmas bei variierenden Randbedingungen vorgenommen werden.

Anhand der Analyse der Spektren ist es somit möglich, eine Betrachtung der Plasmaausdehnung im Argon- und Wasserstoffplasma in Abhängigkeit von der Geometrie der eingebrachten Komponente vorzunehmen. Bei vergleichbaren Trends in beiden Beschichtungskammern wird eine qualitative Übertragung der Ergebnisse auf den Beschichtungsprozess möglich. Daneben

können über den relativen Vergleich der Emissionsspektren Einblicke in die Änderung der Zusammensetzung der Plasmen in Abhängigkeit vom eingestellten Mischungsverhältnis aus Methan und Acetylen gewonnen werden.

## 3.2 Analysemethoden

Ein Verständnis des tribologischen Verhaltens amorpher Kohlenstoffe in realen Anwendungen setzt die Kenntnis grundlegender Schichteigenschaften voraus. Untersuchungsmethoden, um den mikroskopischen Aufbau, die chemische Zusammensetzung sowie die Oberflächenbeschaffenheit zu klären, werden im Abschnitt Strukturaufklärung zusammengefasst. Daran schließen sich Analyseverfahren an, welche mechanische Eigenschaften wie Härte und Haftfestigkeit ermitteln. Die diversen Prüfmethoden erlauben dabei nicht nur eine Analyse der DLC-Beschichtungen, sondern auch ein Verständnis für die metallischen Zwischenschichten und deren Zusammenwirken zu gewinnen.

### 3.2.1 Strukturaufklärung

Die Ermittlung der Struktur amorpher Kohlenstoffe und Schichtsysteme beinhaltet neben der Beurteilung des Wachstums einzelner Schichten ebenso eine Abschätzung der Zusammensetzung der dünnen Filme. Beginnend bei der Bewertung der makroskopischen Oberflächenbeschaffenheit mittels optischer und taktiler Analyseverfahren ist eine Untersuchung des Schichtaufbaus anhand unterschiedlicher Prüfverfahren möglich. Im weiteren Verlauf wird auf die wesentlichen, in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Analysemethoden, die Photonen, Elektronen und Ionen als Sonden verwenden, eingegangen.

### Oberflächenanalyse

Eine erste Einteilung der amorphen Kohlenstoffschichten erfolgt anhand der Betrachtung der Oberfläche, da diese sich unter anderem elementar auf die tribologischen Eigenschaften der Schicht auswirkt. Die Oberflächenanalyse wird vorrangig mittels optischer Mikroskopie und taktiler Prüfung vorgenommen.

Für die lichtmikroskopische Untersuchung wird ein konfokales Laser Scanning Mikroskop (OLS 3000, Olympus) eingesetzt. Dieses zeigt aufgrund des verwendeten Lasersystems ( $\lambda = 408 \text{ nm}$ ) eine hohe planare Auflösung ( $0,12 \text{ }\mu\text{m}$ ) und ermöglicht eine dreidimensionale Vermessung der Bauteile. Somit ist eine Darstellung geometrisch unebener Komponenten realisierbar.

Die Oberflächenstruktur kann sowohl im Hellfeld als auch im Dunkelfeld bei bis zu 100-facher Vergrößerung und zusätzlichem digitalem Zoom aufgenommen werden.

Die taktile Oberflächenprüfung mittels eines Tastschnittverfahrens bietet eine weitere Möglichkeit der zerstörungsfreien Analyse. Von beiden verwendeten Messgeräten (Dektak 8, Veeco Instruments und Hommel-Etamic, Jenoptik AG) wird die Oberfläche mit einer feinen Spitze abgetastet. Die eingesetzten Messspitzen unterscheiden sich in ihrer Dimensionierung, wodurch die Auflösung der Messung festgelegt ist. Die Rauheit der Bauteile und Substrate wird aufgrund der verbesserten Vergleichbarkeit untereinander sowie mit Literaturangaben anhand des Hommel-Profilometers nach Norm [DIN10] bestimmt. Verschleißspuren dagegen sind von diesem Tastschnittgerät nicht auflösbar und werden wegen ihrer feinen Struktur mit Hilfe des Dektak-Geräts aufgenommen. Daneben können auch Methoden, die im folgenden Abschnitt erläutert werden, zur Oberflächenanalyse herangezogen werden.

### **Elektronenmikroskopie**

Die Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (REM; Supra 40VP, Carl Zeiss AG und XL30 FEG ESEM, FEI) ermöglicht, ebenso wie bei den zuvor genannten Methoden, ein Bild der Oberflächentopografie darzustellen. Daneben wird die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und des Bulkmaterials über zusätzliche Detektion emittierter Röntgenstrahlung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; Inca, Oxford Instruments Analytical GmbH und EDX, Ametec GmbH) ermittelt. Die Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM; JEM 2100F, Jeol GmbH) mit integrierter Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) stellt eine weitere Betriebsart des Elektronenmikroskops dar und erlaubt es, Rückschlüsse über Struktur und Zusammensetzung des untersuchten Materials zu ziehen.

Im Rasterelektronenmikroskop wird ein über magnetische Linsen fokussierter Elektronenstrahl mit Spannungen zwischen 1 und 30 kV auf die zu untersuchende Oberfläche beschleunigt. Beim Abrastern der evakuierten Probe werden zeitgleich emittierte Elektronen detektiert. Die aufgenommenen Elektronen setzen sich unter anderem aus Sekundärelektronen (SE) und zurückgestreuten Primärelektronen (BSE: Backscattered Electrons) zusammen (vgl. Abb. 3.4), welche jeweils zu zwei getrennten Abbildungsverfahren herangezogen werden. [Lüt01]

Die überwiegend genutzten Sekundärelektronen weisen, bedingt durch Stöße und Energieübertrag im Material, eine geringe Energie auf. Ihre spektrale und angulare Verteilung sowie Intensität erlauben keine spezifische Aussage über die Materialzusammensetzung [Lüt01]. Somit wird die Topografie, begünstigt durch geringe Abschattungseffekte, nahezu ohne zusätzliche Einflussfaktoren abgebildet. Im Gegensatz dazu wird ein BSE-Detektor eingesetzt, um hoch-

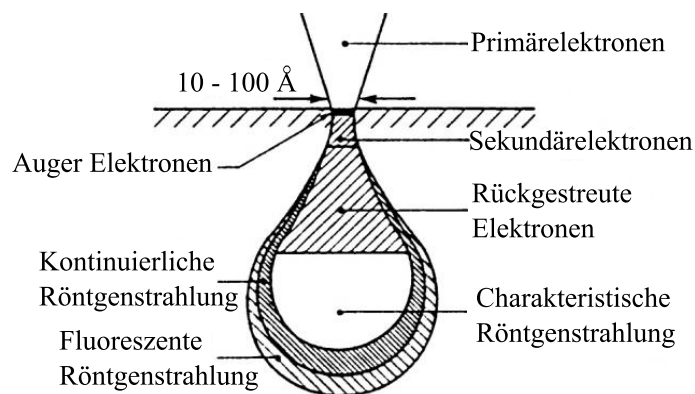


Abbildung 3.4: Schematische Übersicht des birnenförmigen Bereichs, der als Quelle für die detektierten Teilchen nach Elektronenbeschuss wirkt (nach [Lüt01]).

energetische, elastisch gestreute Elektronen aufzunehmen. Dies ermöglicht, durch die Intensitätsabhängigkeit von der Ordnungszahl des untersuchten Materials, eine optische Abbildung der chemischen Zusammensetzung. Ein Bereich wird umso heller dargestellt, je größer die Masse des Elements ist, da dort der Rückstreuquerschnitt größer ist als bei leichteren Elementen. Aufgrund des hohen Anteils in Sichtlinie gestreuter Elektronen treten starke Abschattungseffekte auf, weswegen die Auflösung im Materialkontrastbild reduziert ist.

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops und dessen Betriebsmöglichkeit in zwei Modi werden einerseits Oberflächen abgebildet und andererseits chemische Zusammensetzungen dargestellt. Die Bilder geben einen guten Einblick in die Probengeometrie, wobei die Interpretation aufgrund der zusätzlich enthaltenen Informationen über Austrittsarbeit, Aufladungen und andere elektrische Faktoren erschwert wird. Hier kann vor allem durch die Aufladung von Isolatoren (amorphe Kohlenstoffschichten) eine Beeinträchtigung der Bildqualität auftreten. Um die Aufladung zu minimieren, ist eine geeignete Wahl der Elektronenenergie oder Beschichtung mit dünnen Edelmetallfilmen möglich.

Die Detektion der emittierten Röntgenstrahlung erfolgt mittels eines energiedispersiven Halbleiterdetektors, wobei die charakteristische Strahlung eine Analyse der Elementzusammensetzung erlaubt. Wie aus Abb. 3.4 ersichtlich, beinhaltet die lokale Elementuntersuchung aufgrund der geringen Absorption der Röntgenphotonen immer eine Volumenanalyse des untersuchten Materials. Der Radius des Objektbereichs hängt von der Primärenergie und Kernladungszahl der Probe ab und liegt etwa in der Größenordnung von  $1\ \mu\text{m}$  [HG91]. Obwohl für die Röntgenstrahlung bei schweren Elementen eine höhere Ausbeute zu erwarten ist, kann auch eine Quantifizierung leichter Elemente vorgenommen werden. Der Vorteil dieser Untersuchungsmethode besteht in der schnellen Elementanalyse als Funktion der Position. [Lüt01, GZ94]



Die Untersuchung anhand von Elektronen in Transmission (TEM) ermöglicht eine atomare Auflösung vorherrschender Strukturen. Um ein Durchstrahlen der evakuierten Probe zu erreichen, wird diese entsprechend präpariert. Die betrachteten Querschnitte (auf Silizium-Substraten) weisen eine Dicke im Bereich von 10 nm auf, wodurch der Einfluss der Streubirne stark reduziert ist [GZ94]. Wird in direkter Durchsicht gearbeitet, so liefert die TEM-Aufnahme ein Abbild der Probe, welches aus dem vorwärtsgestreuten Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung 200 kV) resultiert. Durch Unterschiede in Absorption (Dichtevariation der Schicht) sowie Streuung und Beugung der Elektronen an periodischen Strukturen entstehen Kontraste in der Abbildung (vgl. [Lüt01, HG91]).

Über die zusätzliche Betrachtung des Energieverlusts der Elektronen (EELS) ist eine stöchiometrische und elektronische Charakterisierung möglich. Dies kann im amorphen Kohlenstoff beispielsweise zur Bestimmung des  $sp^3/sp^2$ -Verhältnisses genutzt werden [TL04]. Daneben weist die Methode das Potential auf, in der Probe ablaufende Prozesse über die Energie- und Impulsänderung der Elektronen nachzuweisen [HG91]. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie bietet damit eine weitere Option, die chemische Struktur des untersuchten Materials zu analysieren.

Zusammenfassend eröffnet die Elektronenmikroskopie variierende Möglichkeiten zur Strukturaufklärung der untersuchten Schichten und Schichtsysteme. Neben einer abbildenden Darstellung von Oberflächen und Querschnitten ermöglicht die Anregung mit Elektronen in Kombination mit geeigneten Detektoren und Verfahren die Analyse der chemischen Zusammensetzung.

### **Sekundärionenmassenspektrometrie**

Eine weitere Methode die chemische Zusammensetzung einer Probe zu ermitteln, bietet die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), die anders als das vorangegangene Verfahren nicht mit leichten Elektronen, sondern mit Ionen arbeitet.

Die zu untersuchende Oberfläche wird mit Caesium-Primärionen ( $Cs^+$ ) mit einer Energie von 5 kV beschossen, wodurch die Probe über Einzelstreuprozesse bis hin zu Stoßkaskaden abgetragen wird. Es werden vorwiegend neutrale Teilchen, aber auch Sekundärionen erzeugt, wobei letztere zur Untersuchung herangezogen werden. Über eine massenspektrometrische Analyse (Quadrupol-Massenspektrometer) der gesputterten Sekundärionen kann auf den Materialaufbau rückgeschlossen werden, wohingegen chemische Bindungsverhältnisse im allgemeinen nicht zugänglich sind. [Lüt01, GZ94]

Aufgrund der hohen Teilchendichte und Sputterrate wird in der hier eingesetzten dynamischen SIMS die Probe nach und nach abgetragen. Dadurch wird die chemische Zusammensetzung

zung in Abhängigkeit von der Tiefe in einem Tiefenprofil ermittelt und damit ein Einblick in den Aufbau der Lagensysteme gewährt. Eine quantitative Auswertung auch des Wasserstoffs ist beim Erosionsprozess möglich [BWTW04]. Die Versuche wurden in freundlicher Zusammenarbeit vom Fraunhofer- Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) durchgeführt.

## Raman- Spektroskopie

Inelastisch gestreute Photonen (Stokes- und Anti- Stokes- Streuung) werden in der Raman- Spektroskopie genutzt, um Informationen über die Morphologie der untersuchten Substanzen zu erhalten. Dabei wird die Frequenz der Photonen, welche als monochromatisches Licht (Argon-Ionen- Laser,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) auf die Probe treffen, vor und nach dem Streuvorgang im Festkörper verglichen. Die Energiedifferenz ist bestimmt durch die Symmetrieeigenschaften des Festkörpers und charakteristisch für das streuende Material.

Raman- Streuung basiert auf der Anregung charakteristischer Schwingungen, wobei nur elektrisch polarisierbare Festkörper ohne Inversionszentren ramanaktiv sind. Amorphe Kohlenstoffe zeigen eine energetische Verbreiterung der Moden (vgl. Abb. 3.5), welche sich aus der Abweichung vom kristallinen Zustand und der damit verknüpften Brechung der Symmetrie ableitet [FR00]. Charakteristisch für amorphe Kohlenstoffe sind die sogenannten T-, D- und G- Bänder, wobei das T- Band ( $\tilde{\nu}_{\text{Dmax}} \approx 1060 \text{ cm}^{-1}$ ), welches direkt mit der  $\sigma$ - Schwingungsmode ( $\text{sp}^3$ - Anteil) einhergeht nur bei Anregungen im UV- Bereich, die beiden anderen dagegen auch bei Anregung mit sichtbarem Licht auftreten. Die D- Bande ( $\tilde{\nu}_{\text{Dmax}} \approx 1355 \text{ cm}^{-1}$ ) basiert auf der in Abbildung 3.5 links dargestellten Atmungsmode mit einer  $A_{1g}$ - Symmetrie, welche im perfekten Grafit verboten und auf die aromatische Struktur rückführbar ist. Sie ist als Maß für den Anteil geordneter grafitischer Bereiche zu verstehen. Aus der  $E_{2g}$ - Mode (Abb. 3.5 rechts) resultiert das G- Spektrum ( $\tilde{\nu}_{\text{Gmax}} \approx 1581 \text{ cm}^{-1}$ ), das der Anregung einer Streckung des Bandabstands zweier Kohlenstoffatome entspricht. Diese Schwingungsmode tritt auch in Kohlenstoffketten auf, benötigt keine aromatische Struktur und gilt als Maß für den Anteil ungeordneter grafitischer Bereiche. [FR00, FR01]

In dieser Arbeit werden Raman- Spektren mittels eines Spectralink Spektrometers in Rückstreuung aufgenommen. Der Laserstrahl mit einer Leistung von bis zu 2 mW wird defokussiert, um die thermische Belastung der DLC- Schichten zu reduzieren und einer Beschädigung entgegenzuwirken. Die Spektren, welche mit Gaußfunktionen angepasst werden, erlauben es, Rückschlüsse über die kurzreichweitige Ordnung und den Ordnungsgrad der Schichten zu ziehen. Durch Literaturvergleich (z.B. [FR00]) ist daneben eine Abschätzung der Hybridisierung möglich, wodurch der Raman- Spektroskopie eine große Bedeutung zukommt.

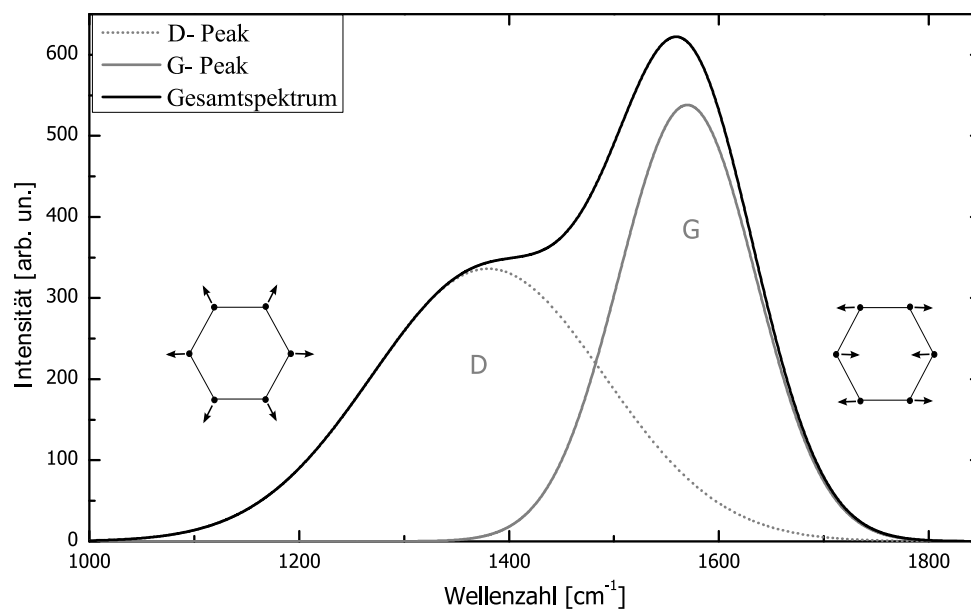


Abbildung 3.5: Charakteristisches Raman-Spektrum amorphen Kohlenstoffs mit Darstellung des D- und G-Bandes und zugehörigen Schwingungsmoden  $A_{1g}$  (Atmungsmoden links) und  $E_{2g}$  (Streckungsmoden rechts) (nach [FR00]).

### 3.2.2 Mechanische Charakterisierung

In den Bereich der zerstörenden mechanischen Charakterisierung fallen die Schichtdickenbestimmung und die Ermittlung von Verschleißbeständigkeit, Haftfestigkeit sowie Härte und Elastizitätsmodul. Die eingesetzten Prüfverfahren - Kalottenschleifverfahren, Nanoindentation und Prüfung der Schichthaftung - werden nachfolgend beschrieben. Sie alle dienen der Untersuchung mechanischer Eigenschaften, die die Grundlage zum Verständnis tribologischer Merkmale bilden.

#### Kalottenschleifverfahren

Das Kalottenschleifverfahren wird zum einen zur Schichtdickenbestimmung sowohl von DLC-Beschichtungen als auch von Metallzwischenschichten, zum anderen zur Ermittlung der abrasiven Verschleißbeständigkeit amorpher Kohlenstoffe eingesetzt. In beiden Fällen wird mittels einer rotierenden Stahlkugel (100Cr6,  $d_K = 30$  mm) eine Kalotte im Schichtsystem erzeugt.

Ist das Ziel die Vermessung der Schichtdicke, so ist ein vollständiger Abtrag der zu untersuchenden Schicht im Kalottenbereich erforderlich. Um diesen Vorgang zu beschleunigen, wird

die Kugel mit einer Diamantsuspension (0,5 - 1  $\mu\text{m}$  Körnung auf Wasserbasis) versehen. Anhand der gebildeten konzentrischen Ringe ist die Schichtdicke über den Zusammenhang

$$h = \frac{D^2 - d^2}{4d_K} \quad (3.2)$$

festgelegt, wobei  $D$  und  $d$  jeweils den Außen- und Innendurchmesser eines Ringes in Projektion darstellen. Die Voraussetzungen zur Bestimmung der Durchmesser sind zum einen, dass der Kugeldurchmesser wesentlich größer als die Schichtdicke ist und zum anderen, dass die untersuchte Schichtdicke größere Werte als die Rautiefe  $R_t$  der Oberfläche annimmt. [DIN03]

Wird das Verfahren zur Ermittlung des abrasiven Verschleißkoeffizienten ( $k_V$ ) der Funktionsschicht herangezogen, so wird die Schicht nicht vollständig abgetragen, um ausschließlich den Verschleiß der untersuchten Schicht zu erhalten. Zur Berechnung wird in Gleichung 2.16 das Verschleißvolumen durch den Außendurchmesser  $D$  der Kalotte und den Kugeldurchmesser  $d_K$  ersetzt [prE04]:

$$k_V = \pi \frac{D^4}{32d_K s F_N}. \quad (3.3)$$

Die Verschleißkalotte wird hier mit Hilfe eines Kalottenschleifgeräts (kaloMax, BAQ GmbH) erzeugt, durch das eine definierte Kraftaufbringung realisierbar ist. Als Schleifsuspension wird Siliziumcarbid (F1200) in homogener Lösung eingesetzt.

Das Generieren einer Kalotte im Schichtsystem bietet somit neben einer schnellen und einfachen Dickenbestimmung auch die Möglichkeit die Verschleißfestigkeit zu ermitteln. Während die Schichtdicke allein auf den Herstellungsprozess und die dort eingesetzten Parameter zurückgeführt wird, ist die abrasive Verschleißbeständigkeit zusätzlich mit den Schichteigenschaften, vor allem jedoch mit der Härte der amorphen Kohlenstoffe verknüpft.

## Nanoindentation

Entscheidende Eigenschaften dünner Schichten zur Einschätzung ihrer Verschleißbeständigkeit stellen Härte  $H$  und Elastizitätsmodul  $E$  dar. Diese mechanischen Charakteristika werden in einer Indentationsprüfung mit Berkovich-Diamant (dreiseitige Pyramide) ermittelt. Aufgrund der geringen Schichtdicke der untersuchten amorphen Kohlenstoffe und einer optimalen Eindringtiefe des Indenters von etwa 10 % der Schichtdicke [FC04] wird in dieser Arbeit ein Nanoindenter eingesetzt, der eine Eindringtiefe im Nanometerbereich ermöglicht. Die geringe Eindringtiefe erlaubt den Substrateinfluss zu reduzieren, führt jedoch zu einem Anstieg des Topografieeinflusses in der Messung.

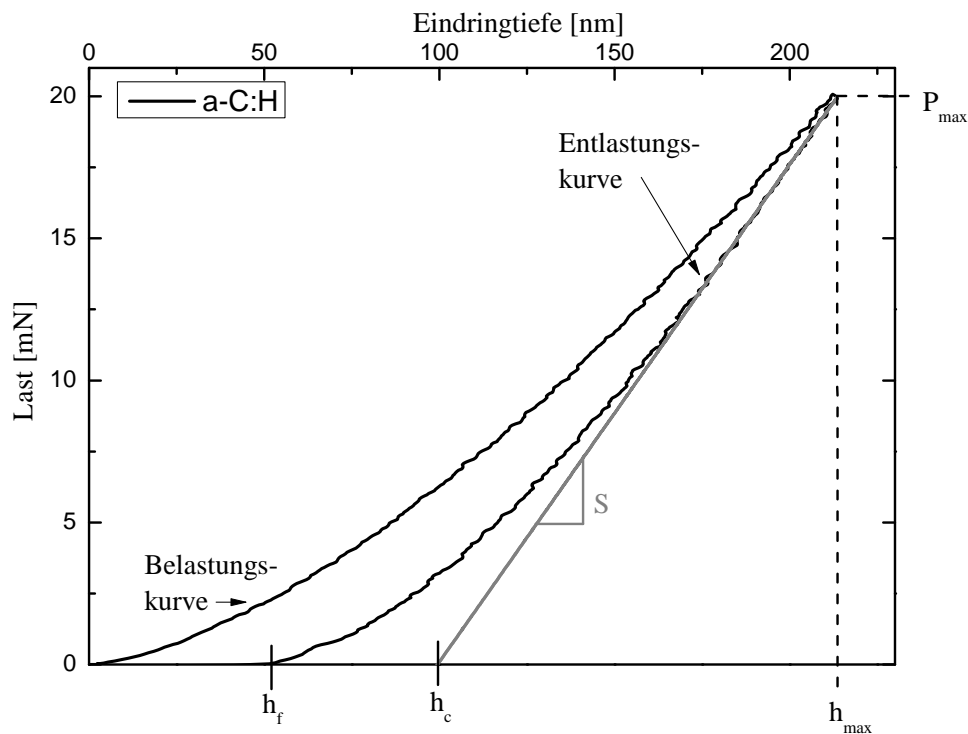


Abbildung 3.6: Charakteristisches Last-Tiefen-Profil amorpher Kohlenstoffe, die elastisch-plastisches Verhalten zeigen sowie Kenngrößen zur Ermittlung von Härte und Elastizitätsmodul nach [OP92].

Bei der Nanoindentation entstehen durch Lastaufbringung auf den Diamant Be- und Entlastungskurven, welche infolge von plastischen Verformungen eine Hysterese aufweisen (vgl. Abb. 3.6), weswegen die finale Eindringtiefe  $h_f$  von der Ausgangslage ( $h = 0$ ) abweicht. Die Interpretation der Last-Tiefen-Profile erfolgt nach einer von Oliver und Pharr entwickelten Methode [OP92]. Dabei wird vorrangig die Entlastungskurve betrachtet, aus welcher die Kontakttiefe  $h_c$  ermittelt wird. Mit Hilfe der Kontakttiefe und bekannter Indentergeometrie kann die Kontaktfläche bestimmt werden, die bei einem perfekten Berkovich-Diamant  $A(h_c) = 24,5h_c^2$  beträgt. Sind daneben die maximale Belastung  $P_{\max}$  und die Formsteifigkeit  $S$  bekannt, so berechnen sich Härte und Elastizitätsmodul zu

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{und} \quad E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}. \quad (3.4)$$

Die Formsteifigkeit wird anhand der Entlastungskurve aus der ersten Ableitung der Last nach der Eindringtiefe erhalten. Im Allgemeinen wird jedoch die Steigung im Punkt maximaler Belastung  $P_{\max}$  und Eindringtiefe  $h_{\max}$  betrachtet. [OP92]

Zur Ermittlung von Nanohärte und Elastizitätsmodul werden in dieser Arbeit die erzielten Ergebnisse aus jeweils zwanzig Eindrücken gemittelt, um den Einfluss der Oberflächenrauheit zu reduzieren. Der Nanoindenter (Nanohardness Tester, CSM Instruments) bringt eine Maximallast von 20 mN bei einer linearen Belastungsgeschwindigkeit von 1,0  $\mu\text{m}/\text{min}$  auf die DLC-Beschichtung auf. Um die gleichbleibende Geometrie des Berkovich-Diamanten sicherzustellen, findet eine regelmäßige Kalibrierung mit einer Quarz-Kalibrierprobe statt.

Die Nanoindentation ermöglicht damit eine zuverlässige Prüfung und Ermittlung der mechanischen Eigenschaften dünner Schichten und erlaubt einen direkten Vergleich variierender Materialien. Der Einfluss der Geometrie des Indenters wird durch regelmäßige Kontrollen reduziert. Der Fehler der Messung wird vorrangig durch die Oberflächenrauheit bestimmt, welcher über die hohe Anzahl an Einzelmessungen minimiert wird.

## Schichthaftung

Eine der wichtigsten mechanischen Eigenschaften tribologischer Schutzschichten ist deren Haftung am Substrat. Nur bei ausreichend hoher Haftfestigkeit wird eine Schicht auf hoch beanspruchten Bauteilen eingesetzt. Um die Schichthaftung zu prüfen, stehen unterschiedliche Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Häufig angewandt werden der sogenannte Scratchtest in unterschiedlichen Ausführungen sowie die Rockwell-Eindringprüfung.

Mit Hilfe des Scratch- oder Ritztests kann eine qualitative Aussage über die Haftung eines Schichtsystems auf einem Substrat getroffen werden. Daneben werden Schwachstellen, die bei Belastung zum Ausbruch der Schicht führen, ermittelt. Auch Verschleiß- und Verdrängungsmechanismen können durch Vermessen der erzeugten Ritzspur bestimmt werden. Somit dient die destruktive Prüfung der mechanischen Charakterisierung des gesamten Systems aus Film und Substrat. (vgl. z.B. [DIN05, DIN00])

Im hier verwendeten Scratchtester (Revetest, CSM Instruments) wird ein Rockwell-C-Diamant mit einem Radius von  $r = 200 \mu\text{m}$  als Indenter eingesetzt, der mit einer Geschwindigkeit von  $v = 10 \text{ mm}/\text{min}$  über die Probenoberfläche gezogen wird. Bei der Messung wird entweder die Kraft gleichmäßig mit einer Lastrate von 100 N/min gesteigert oder konstant gehalten. Dies führt zu unterschiedlichen Aussagen über die Haftfestigkeit der Schichten. Im ersten Fall werden die kritischen Lasten  $L_{c1}$  und  $L_{c2}$  mittels nachgeschalteter optischer Untersuchung bestimmt. Dabei stellt  $L_{c1}$  die Last dar, ab der die ersten regelmäßigen Abplatzungen auftreten. Ab dem Punkt  $L_{c2}$  ist die Fläche des sichtbaren Untergrundmaterials in der Spur größer als die Fläche der verbleibenden Schicht. Wird die aufgebrachte Kraft konstant gehalten, so wird eine Unterscheidung der Hafteigenschaften im direkten Vergleich und eine optimierte Beurtei-

lung der Versagensmechanismen möglich. Anhand der Form der Eindrücke und der Art des Aufschubs kann die Verschleißart nach [DIN05] untersucht werden.

Die Rockwell-Eindringprüfung (Briro R, ITW Test & Measurement GmbH) stellt eine destruktive Methode zur Analyse der Schichthaftung dar. Dabei durchbricht ein Rockwell-C-Diamant, der mit einer Prüfkraft von etwa  $F = 1,4 \text{ kN}$  auf die Probe gedrückt wird, die zu untersuchende Schicht, wodurch diese sich plastisch verformt. Die Art der Ausbrüche gibt Aufschluss über die Adhäsion und Sprödigkeit der Schicht. Mittels eines optischen Mikroskops wird im Anschluss eine subjektive Klassifizierung des gebildeten Rissnetzwerks anhand von Vergleichstabellen vorgenommen. Weist die Schicht eine hohe Haftfestigkeit auf, so bilden sich feine Risse in der umgebenden Schicht. Eine geringe Schichthaftung ist zu erwarten, wenn sich Teile der Schicht im weiten Umfeld um den Eindruck ablösen. Die Einordnung erfolgt in die Haftklassen  $HF1$  (sehr gute Haftung) bis  $HF6$  (sehr schlecht Haftung). [VDI92, VAB03]

Sowohl Scratchtest als auch Rockwell-Eindringprüfung eignen sich zur Qualitätskontrolle und dem direkten Vergleich der Haftfestigkeit dünner Schichten. Aufgrund der großen Anzahl an Einflussfaktoren und der subjektiven Beurteilung der Versagensmechanismen ist eine differenzierte Bewertung jedoch sorgfältig zu prüfen.

### 3.3 Tribologische Untersuchung

Im Folgenden wird eine tribologische Charakterisierung, die sowohl Reibung als auch Verschleiß betrachtet, vorgenommen. Diese Parameter stellen, wie in Kap. 2.3 genannt, Systemkennwerte dar. Um Systemübergreifende Aussagen treffen zu können, ist daher eine Kombination variabler Untersuchungsmethoden nötig. Unterschiedliche Belastungssituationen werden angewandt, um ein möglichst umfassendes Bild der Materialkennwerte zu generieren. Aufgrund der großen Zahl an Einflussparametern und statistischen Schwankungen [HM94] werden die ermittelten Ergebnisse vergleichend bewertet.

Nachfolgend werden die angewandten Untersuchungsmethoden näher betrachtet. Diese bestehen aus zwei Tribometern im Labormaßstab sowie einem Komponentenprüfstand. Dabei finden die genannten Testmethoden unter Schmierung mit Motorölen statt. Beide Tribometer (Kap. 3.3.1 und 3.3.2) stellen gleitende Kugel-Scheibe Kontakte in variabler Ausführung dar. Der Komponentenprüfstand (Kap. 3.3.3) besteht aus einem geschleppten, unbefeuerten Aggregateprüfstand, welcher ein Modell eines Motors darstellt.

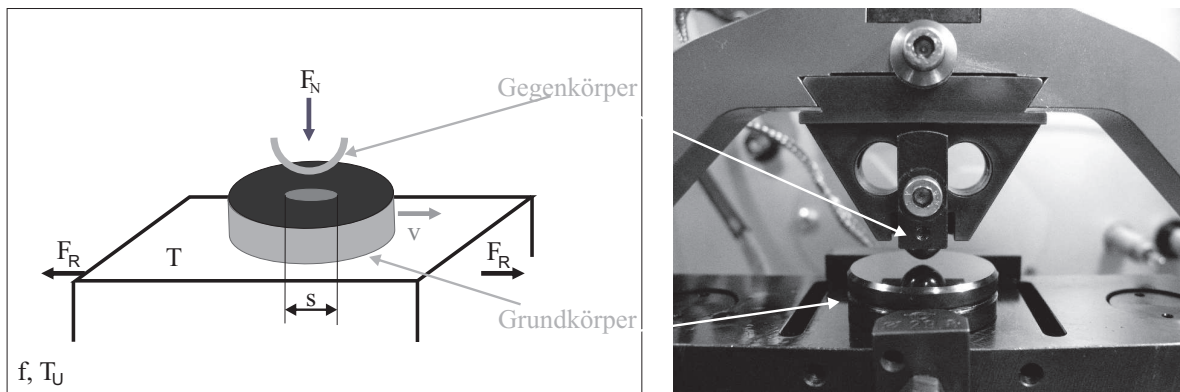


Abbildung 3.7: Skizze und Fotografie des verwendeten SRV-Tribometers mit grundlegenden Einflussparametern.

### 3.3.1 Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer

Die Verwendung eines Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometers (SRV) ermöglicht eine tribologische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen unter kontrollierten Bedingungen. Dabei wird sowohl der zeitaufgelöste Reibwert als auch der Verschleißkoeffizient, nach Abschluss der Messung, ermittelt.

Im hier eingesetzten SRV4 Tribometer (Optimol Instruments) wird eine definierte Normalkraft  $F_N$  in einer Kugel-Scheibe Geometrie, wie in Abb. 3.7 skizziert, aufgebracht. Die Bewegung der Kugel erfolgt dabei repetitiv oszillierend parallel zur DLC-beschichteten Scheibe. Beide Reibpartner sind während der gesamten Messzeit durch ein Schmiermedium (SAE 0W-30 oder SAE 5W-40;  $V = 0,3$  ml), welches zu Beginn des Tests aufgetragen wird, getrennt.

Durch den Einsatz einer Stahlkugel (100Cr6;  $r_K = 5$  mm) mit einer Rockwell Härte von etwa 59 HRC wird zu Beginn der Messung angenähert ein Punktkontakt realisiert. Die Kontaktfläche  $A_r$  beim Start des Testlaufs wird bestimmt über den in Gleichung 2.9 definierten Zusammenhang. Während der Messung tritt jedoch aufgrund von Körperverschleiß eine Vergrößerung der realen Kontaktfläche auf. Dies führt bei gleichbleibender Normalkraft zu einer Reduktion der Pressung. Die Ermittlung der tatsächlichen Pressung  $P$  bei Abschluss des Testlaufs wird über den Zusammenhang  $P = F_N/A$  und die Vermessung der Kugelverschleißfläche möglich. Wie in Gleichung 2.7 genannt, wird der Reibwert berechnet aus der aufgebrachten Kraft und der am Testgerät gemessenen Tangentialkraft. Die Querkraft wird über ein Piezokraftmesselement aufgenommen. Eine Kurzbeschreibung des eingesetzten Messaufbaus findet sich beispielsweise in DIN 51834 [DIN04] oder ASTM D6425 [AST05].

Im Rahmen der Untersuchungen werden verschiedene Messparameter variiert. Dabei seien im Folgenden die Maxima und Minima der verwendeten Werte genannt. Die relative Gleitge-



schwindigkeit ( $v = 0,1 \text{ m/s}$  bis  $0,3 \text{ m/s}$ ) wird im oszillierenden Kontakt über einen Schwingungsweg von maximal  $2 \text{ mm}$  realisiert. Somit beträgt der resultierende Gesamtreibungsweg, der während einer Prüfdauer von  $7200 \text{ s}$  zurückgelegt wird, bis zu  $s = 2160 \text{ m}$ . Die variable Temperatur ( $25 - 150^\circ\text{C}$ ) ist durch die geringe Schmierfilmmenge begrenzt. So führt eine erhöhte Temperatur im Allgemeinen zu einer Degeneration des Schmiermediums und verfälscht das Messergebnis. Neben der Temperaturänderung kann ebenso eine Variation der Normalkraft ( $F_N = 10 \text{ N}$  bis  $150 \text{ N}$ ) und damit der Pressung vorgenommen werden. Die Umgebungsbedingungen werden anhand der Messung der Kammertemperatur und der Luftfeuchtigkeit aufgezeichnet, sind jedoch nicht gezielt einstellbar.

Aufgrund der in weiten Bereichen variablen Prüfkraft und der Möglichkeit zur Realisierung einer oszillativen Gleitbewegung eignet sich die Untersuchung im SRV-Tribometer, um die Verschleißbeständigkeit der betrachteten DLC-Schichten zu analysieren. Die flache Probengeometrie erlaubt eine quantitative und qualitative Bestimmung des Verschleißbetrags. Daneben ermöglicht die Ermittlung des Systemreibungswerts über der Zeit einen direkten Vergleich der Schichten und Schichtsysteme, sowie eine zeitliche Einordnung der Verschleißerscheinung. Mit Hilfe dieser Messmethode kann somit eine tribologische Charakterisierung und Bestimmung der Schichteigenschaften vorgenommen werden.

### 3.3.2 Tribologiemesszelle

Die Tribologiemesszelle, welche aus einem erweiterten Rheometer (Physica MCR 301, Anton Paar) besteht, bietet die Möglichkeit, unter definierten Bedingungen, Bereiche der Stribeckkurve (Abb. 2.5) darzustellen. Neben dem geschwindigkeitsaufgelösten Reibwert  $\mu(v)$  wird auch hier der Verschleißkoeffizient  $k_v$  ermittelt (vgl. Kap. 2.3). Zusätzlich kann der Einfluss der Flüssigkeitsreibung auf das Gesamtreibverhalten beurteilt werden.

Der verwendete Aufbau, welcher in Abb. 3.8 skizziert ist, basiert auf einem Kugel-drei-Platten System. Die Stahlkugel ( $100\text{Cr6}$ ;  $r_K = 15 \text{ mm}$ ) berührt die verkippten Plättchen ( $\theta = 45^\circ$ ) jeweils nur in einem Punkt, wodurch eine reduzierte Normalkraft von  $F_{N_{PL}} = 1/\sqrt{2} \cdot F_N$  aufgebracht wird. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit zwischen  $10^{-6}$  und  $3000 \text{ U/min}$  werden von der Stahlkugel Gleitgeschwindigkeiten bis zu  $v = 3,6 \text{ m/s}$  erreicht. Aufgrund des großen Ölreservoirs (SAE 5W-40;  $V = 2,5 \text{ ml}$ ) und der Prüf-Geometrie sind die Reibpartner zuverlässig während der gesamten Testzeit durch einen Schmierfilm voneinander getrennt. Daneben erlaubt der Einsatz einer Schutzhaube, welche den Raum des Tribokontakts von der Umgebung isoliert, konstante äußere Parameter zu halten. Die Funktionsweise der Tribologiemesszelle und weitere Hintergründe werden von Heyer und Läger [HL09] näher betrachtet.

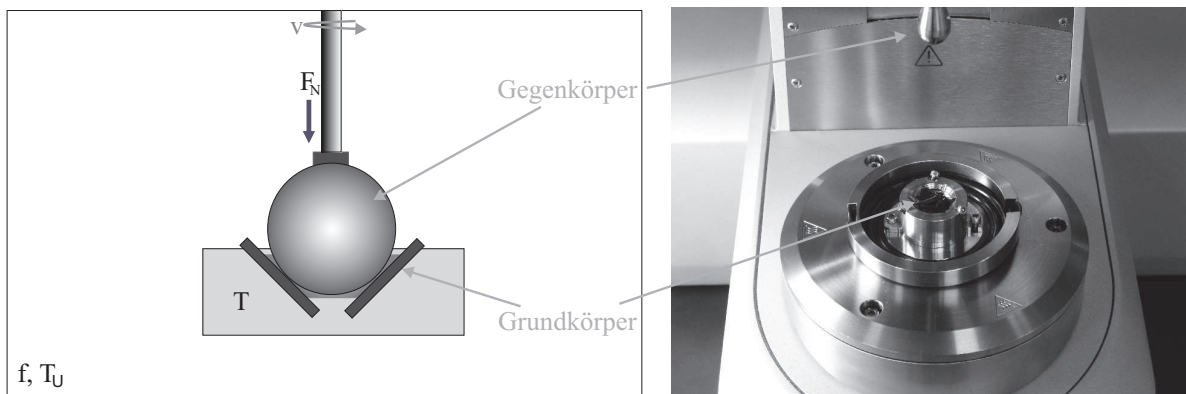


Abbildung 3.8: Skizze und Fotografie der verwendeten Tribologiemesszelle mit grundlegenden Einflussfaktoren.

Bei dem hier angewandten Messverfahren wird, anschließend an eine gleichbleibende Initialisierungsphase ( $t = 30 \text{ min}$ ;  $F_N = 30 \text{ N}$ ;  $T = 120 \text{ °C}$ ), die Geschwindigkeit logarithmisch gesteigert. Die Temperatur wird während der Messung in einem Bereich zwischen  $T = 25 \text{ °C}$  und  $120 \text{ °C}$  variiert, wodurch vorrangig die Schmiermittlviskosität beeinflusst wird. Mit Hilfe des Rheometers (ohne Tribologiemesszelle) kann dabei die Viskosität des Schmiermediums temperaturabhängig ermittelt werden. Neben der Temperaturvariation ist es möglich eine Änderung der aufgewandten Normalkraft vorzunehmen. Sie wird in einem Bereich zwischen  $F_N = 5 \text{ N}$  und  $25 \text{ N}$  geändert, was zu einer mittleren Hertzschen Flächenpressungen von etwa  $340 \text{ MPa}$  bis maximal  $620 \text{ MPa}$  im DLC- Stahl- Kontakt führt.

Die Variation der Geschwindigkeit beim Einsatz der Tribologiemesszelle bietet die Möglichkeit, die gesamte Stribeckkurve abzubilden. Somit können alle in Kapitel 2.3 genannten Reibmechanismen gemessen und zugeordnet werden. Die Geometrie des Messaufbaus erlaubt eine Vollschröierung des Tribokontakts und damit vor allem die Bestimmung der Flüssigkeitsreibung. Durch die flache Probengeometrie der Grundkörper ist ebenfalls eine Bestimmung des Verschleißes möglich. Dabei ist jedoch zu beachten, dass hier anders als im zuvor genannten Messaufbau eine Änderung der Messparameter während des Testlaufs vorgenommen wird. Auch die Aufbringung kleiner Kräfte erschwert eine quantitative Auswertung der Verschleißgrößen. Insgesamt ermöglicht die Verwendung der Tribologiemesszelle eine genaue Ermittlung der Reibkraft und trägt damit entscheidend zur tribologischen Charakterisierung bei.

### 3.3.3 Komponentenprüfstand

Neben den Laboruntersuchungen der betrachteten amorphen Kohlenstoffschichten können ihre tribologischen Eigenschaften ebenso in ihrer späteren Anwendung getestet werden. Die Hart-

stoffschichten werden hier vorrangig auf Schlepphebeln eingesetzt, welche Bestandteile des Ventiltriebs sind. Der Aufbau dieser Motorkomponente wird im Folgenden skizziert. Anschließend werden die Funktionsweise des Aggregateprüfstands und die Parametersätze zur Reibungs- und Verschleißmessung betrachtet.

### Ventiltrieb und Schlepphebel

Der Schlepphebel wird neben Tassenstößeln, Rollenschlepphebeln und Kipphebeln zur Ventilsteuerung eingesetzt. Sie alle übertragen im direkten oder indirekten Antrieb die Nockenwellenbewegung auf die Ventile. Somit bestimmen sie durch ihre Form und Festigkeit den Gaswechsel und die Verbrennung im Motor mit. Da durch die mechanische Steuerung des Gaswechsels im Zylinderkopf die Leistungsausbeute, das Drehmoment sowie Abgasemissionsverhalten, Kraftstoffverbrauch und Akustik geregelt werden, kommt dem Ventiltrieb eine große Bedeutung zu. Häufig werden im Ventiltrieb zwei oben liegende Nockenwellen verwendet, da diese große Freiheitsgrade im Betrieb ermöglichen. Die Nockenwellen betätigen hier die (Roll-) Schlepphebel (vgl. Abb. 3.9), welche die Ventile indirekt steuern. Zu unterscheiden sind die Schlepphebel nach ihrer Position im Motor (Einlass- und Auslassventil). Dabei wirken in der Regel am Einlass- Schlepphebel größere Lasten als am Auslassseitigen. (vgl. z.B. [vBS07, Köh02])

Im Bereich der betrachteten Sportmotoren ist eine Leistungssteigerung bei gleich bleibender Bauform nur über eine Erhöhung der Drehzahl zu erreichen. Dies bedeutet, dass eine Verringerung der bewegten Masse im Motor nötig ist. Zum einen ist die Massenreduktion durch die Erhöhung der Zylinderanzahl zum anderen durch die Minimierung der Ventiltriebsmassen möglich. Wird die Bauform beibehalten, so stellt jedoch nur die zweite Variante eine Option zur Drehzahlerhöhung dar. Neben der Reduktion der oszillierenden Masse ist eine gleichzeitige Maximierung der Steifigkeit des Ventiltriebs nötig. Beides kann in der Verwendung optimierter Schlepphebel realisiert werden.

Infolge der geometrischen Gestalt des Schlepphebels tritt eine Flächenpressung von bis zu  $870 \text{ N/mm}^2$  auf. Diese führt bei einer mittleren Laufweite von 50000 bis 100000 km zu erhöhtem Verschleiß, welchem der hoch legierte Stahl (vgl. Abschnitt 3.1.1) nicht standhält. Um die gewünschte Gewichtsreduktion, hohe Steifigkeit und Drehzahlfestigkeit sicherzustellen, wird eine dünne, verschleißreduzierende Hartstoffschicht als Schutzschicht verwendet. Erst die Beschichtung der Schlepphebel mit DLC- Schichten ermöglicht damit den Betrieb von Hochdrehzahlmotoren. Da die Beschichtung mit amorphen Kohlenstoffschichten zusätzlich zur Reibungsreduzierung beiträgt, stellt sie eine optimierte Funktionsschicht dar.

Um den Einsatz der Beschichtungen im Motor zu prüfen, kann die Betrachtung des gesamten Motors auf die der wesentlichen Reibpartner des Ventiltriebs reduziert werden. Der Ventiltrieb

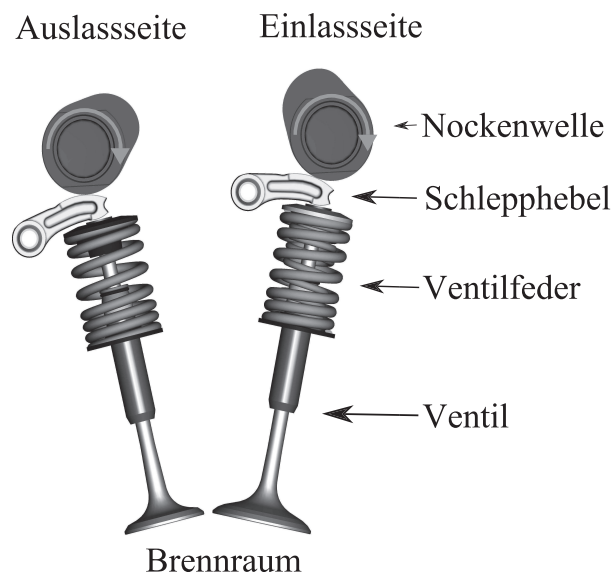


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Ventiltriebs, in dem beschichtete Schlepphebel als Kraftüberträger zwischen Nockenwellen und Ventilen eingesetzt werden.

kann herausgegriffen und mit Hilfe eines Aggregateprüfstandes dargestellt werden. Durch eine gezielte Anpassung der Belastungsparameter ist es dabei möglich, die Gesamtlaufweite auf eine stark verkürzte Messweite und Prüfzeit abzubilden.

### Aggregateprüfstand

Mittels eines geschleppten, unbefeuerten Aggregateprüfstandes wird die Funktionalität - vor allem die Verschleißbeständigkeit - von Mechanikkomponenten erprobt. Insbesondere wird der Prüfstand zur Weiterentwicklung und Dauerhaltbarkeitserprobung von Teilen des Ventiltriebs verwendet.

Der Zylinderkopf ist, wie in Abb. 3.10 dargestellt, im Aggregateprüfstand (AVL) auf einem offenen Unterbau montiert. Die oben liegenden Nockenwellen werden mittels einer Antriebsmaschine über einen Steuertrieb bewegt. Dabei resultiert durch die Rotation der Nockenwelle ein repetitiv oszillierender Tribokontakt mit dem Schlepphebel. Im System wird eine Nennleistung von bis zu 120 kW erreicht, welche über eine Drehzahlregelung gesteuert wird. Die maximale Nockenwellendrehzahl im System beträgt bis zu 7100 Umdrehungen pro Minute. Mittels einer Ölkonditionierungsanlage sind der Öldruck (0,1 - 15 bar), der Öldurchsatz (bis 25 l/min) sowie die Temperatur (40 - 150 °C) regelbar. Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Messprogramme betrachtet, die zur Verschleiß- bzw. Reibwertbestimmung herangezogen werden. Die beiden Methoden unterscheiden sich nicht nur durch ihre Zielsetzung, sondern auch durch ihr gesamtes Belastungsprofil. Die Verschleißbestimmung wird angelehnt an die spätere Anwen-

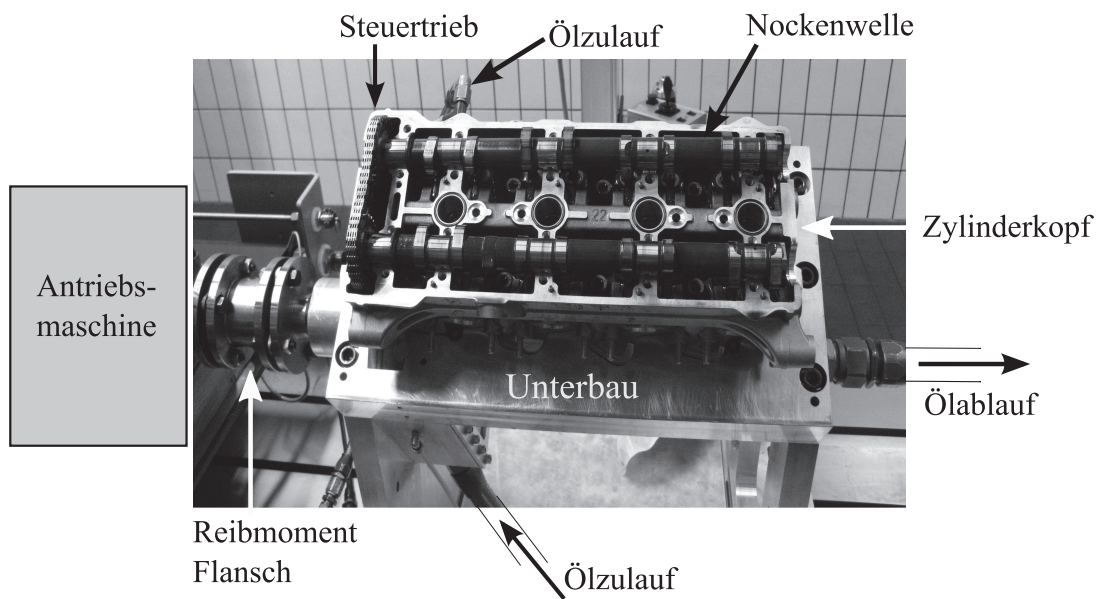


Abbildung 3.10: Fotografie des Zylinderkopfaufbaus im Attrappenprüfstand mit Unterbau, Steuertrieb und Ölanbindung.

derung durchgeführt. Dabei werden der Messung reale Bedingungen, wie sie im Motor auftreten, zugrunde gelegt. Im Gegensatz dazu findet die Messung der Reibleistung unter stärker kontrollierten Laborbedingungen statt.

Für die Verschleißermittlung wird die mittlere Gesamtlauflänge des Sportmotors herangezogen, welche etwa 80000 km beträgt. Das angewandte Belastungsprofil entspricht einem wiederholten exponentiellen Drehzahlanstieg zwischen 600 und 7000 Nockenwellenumdrehungen pro Minute. Das Aufbringen der hohen Last im Prüflauf führt dazu, dass die Gesamtlauflänge auf eine Dauer von 200 h verkürzt werden kann. Dem Dauerlauf ist eine Einlaufphase vorangestellt, welche über eine Stunde eine Drehzahl von 600 U/min hält. Die Öltemperatur beträgt während der gesamten Laufzeit konstant  $T_{\text{Öl}} = 120^\circ\text{C}$ . Der Öldruck des Motoröls (SAE 0W-30; SAE 5W-40) liegt bei 3,0 bar mit einem Durchsatz von etwa 5 l/min. Die Bewertung des finalen Zustandes der DLC-Schichten führt zur Ermittlung des Verschleißverhaltens. Daneben kann der Dauerlauf für weiterführende Untersuchungen unterbrochen und an gleicher Stelle erneut gestartet werden.

Im Unterschied zur Verschleißbestimmung ist bei der Ermittlung der Reibleistung vorrangig das in situ Verhalten der beschichteten Schlepphebel von Bedeutung. So wird während der Messdauer die Reibleistung  $P_R$  in Form des Drehmoments  $M$  mittels eines T10FS Drehmoment-Messflansches (HBM) aufgenommen. Das Drehmoment wird am Ausgang der Antriebsmaschine gemessen, sodass mit diesem Messverfahren die gesamte im Zylinderkopf auftretende Reib-

leistung bestimmt wird. Der Einfluss des Schlepphebel-Nockenwellen Kontakts kann indirekt ermittelt werden, indem über eine Versuchsperiode alle abweichenden Komponenten invariant gehalten werden.

Der Einlauf wird bei der Reibleistungsermittlung abhängig von der untersuchten Schicht durchgeführt und an diese angepasst. Dabei wird ein exponentielles Drehzahlprofil so oft wiederholt, bis sich ein gleich bleibendes Drehmoment einstellt. Durch den gezielten Einlauf ist sichergestellt, dass die Reibleistung ein konstantes Niveau angenommen hat und sich über die gesamte Messdauer nicht verändert. Um eine verkürzte Einlaufphase zu ermöglichen, wird dabei eine um  $\Delta T = 20\text{ °C}$  erhöhte Temperatur gewählt. In der sich anschließenden Messphase wird bei jeder betrachteten Frequenz  $f$  eine Mittelung des Drehmoments über jeweils 2000 Messpunkte vorgenommen. Der untersuchte Frequenzbereich erstreckt sich über etwa 110 Hz zwischen  $f = 8,3\text{ Hz}$  und  $116,7\text{ Hz}$ . Dabei beläuft sich die Schrittweite auf  $\Delta f_1 = 4,2\text{ Hz}$  im kleinen und  $\Delta f_2 = 8,3\text{ Hz}$  im großen Drehzahlbereich. Während der Messung entsprechen Öldruck, Durchfluss und Öltemperatur dem der Verschleißbestimmung (2,7 bar, 5 l/min und  $120\text{ °C}$ ). Somit lässt sich die Reibleistung in Abhängigkeit vom Drehmoment ermitteln.

Mit Hilfe der beiden unterschiedlichen Messprogramme ist es möglich eine umfassende Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften der DLC-beschichteten Schlepphebel vorzunehmen. Bei der Messung werden dabei die Reibleistung und der Verschleiß systematisch, jedoch getrennt voneinander betrachtet. Dies führt zu einer Klassifizierung der diversen Schichtsysteme.

# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

Die experimentelle Analyse der Verschleißschuttschichten erlaubt zum einen eine Klassifikation und Einordnung der betrachteten Systeme. Zum anderen ermöglicht ein Vergleich der Resultate aus unterschiedlichen Untersuchungsmethoden geeignete Verfahren zur Qualitäts- und Funktionskontrolle zu ermitteln. Im Folgenden wird daher eine Auswahl von Ergebnissen dargestellt und diskutiert, welche mittels variierender Analysemethoden erhalten wurde. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Analyse der Reibungs- und Verschleißcharakteristika der Schichtsysteme sowohl im Labormaßstab als auch in der vorgesehenen Applikation.

### 4.1 Charakterisierung des Prozessplasmas

Der dauerhafte Einsatz von Schlepphebeln im Motor erfordert eine homogene Schutzschicht auf allen Bereichen, die unter tribologischer Belastung stehen. Da sich die Geometrie des Bauteils selbst auf den Beschichtungsprozess auswirkt, soll eine qualitative Abschätzung des Geometrieinflusses auf ein Plasma anhand der Variation äußerer Einstellparameter erfolgen. Daneben kann mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie eine vergleichende Bewertung der Änderung der Zusammensetzung eines kohlenwasserstoffbasierten Plasmas bei Verwendung zweier unterschiedlicher Precursorgase vorgenommen werden.

#### 4.1.1 Voruntersuchung

Eine erste Übersicht zur Bedeutung der Probengeometrie auf die Plasmaausbreitung in der Laboranlage liefern die in Abb. 4.1 dargestellten Fotografien. Abgebildet ist das Plasmaleuchten eines Argonplasmas um den in Abschnitt 3.1.3 skizzierten Versuchsaufbau bei einem Druck von 10 bis 80 Pa. Die Bilder zeigen die Anordnung der Bauteile sowohl senkrecht zur optischen Spektroskopieachse (obere Reihe  $\hat{=}$  Fotografie 1) als auch parallel zu dieser (untere Reihe  $\hat{=}$

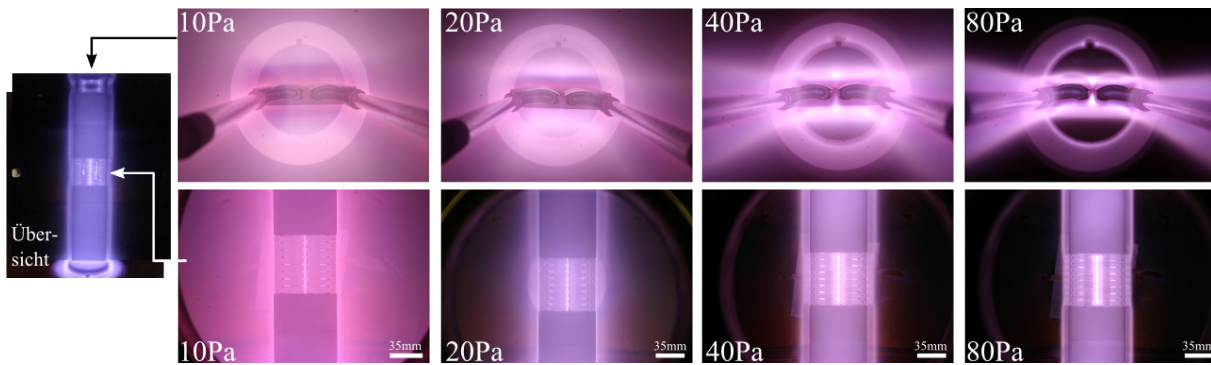


Abbildung 4.1: Fotografische Aufnahmen des Plasmaleuchtens in der Laborbeschichtungsanlage bei unterschiedlichem Druck und konstantem Strom (etwa 50 mA) aus zwei Perspektiven im Argon-Plasma.

Fotografie 2; vgl. Abb. 3.3). Es wird deutlich, dass sich sowohl der Kammerdruck als auch die Probengeometrie auf die Plasmaausdehnung auswirkt. Bei niedrigem Druck ( $p = 10$  Pa) erscheint die leuchtende Zone, bedingt durch die erhöhte Diffusion, vergleichsweise gleichmäßig im Raum verteilt. Hin zu größerem Druck jedoch konzentriert sich die Plasmazone stärker am zu beschichtenden Aufbau, wodurch dessen Geometrie zum Teil nachgebildet wird. Die vermeintlich verringerte Leuchtkraft bei niedrigerem Druck ist dabei auf die verstärkte räumliche Verteilung zurückzuführen. Anhand der Intensitätsverteilung aus Abb. 4.2 kann daneben die zur Berechnung der Emissivität benötigte Plasmalänge abgeschätzt werden.

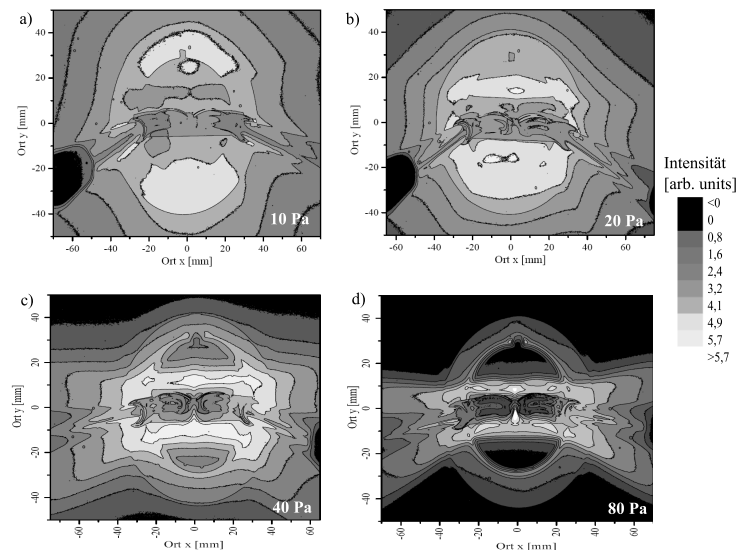


Abbildung 4.2: Intensitätsverteilung des Plasmaleuchtens eines Argon-Plasmas bei unterschiedlichem Druck zur Abschätzung der Plasmalänge.



Die Druck- und Geometrieabhängigkeit der lokalen Plasmaverteilung bestätigt sich in der Messung der spektralen Intensität einzelner Emissionslinien des Argon-Plasmas mittels optischer Plasmaemissionsspektroskopie. Die experimentell ermittelte Emissivität der Spektrallinien  $\lambda_1 = 750,4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 810,4 \text{ nm}$  und  $\lambda_3 = 811,5 \text{ nm}$ , welche in direkter Aufsicht auf die Bauteile bestimmt wurde, ist in Abb. 4.3 bei unterschiedlichem Druck über dem Ort  $x$  aufgetragen. Dabei beginnt die Messung ( $x = 0 \text{ mm}$ ) zwischen den sich gegenüberstehenden Schlepphebeln und zeigt somit eine Spiegelsymmetrie an der Ordinatenachse. Die absolute Intensität der Linien ändert sich mit dem Druck, wie bereits anhand der Fotografien deutlich wurde. Wird beispielsweise  $\lambda_3$  betrachtet, so beträgt die maximale Intensität bei einem Druck von 10 Pa etwa  $2,6 \cdot 10^{15} \text{ W/m}^3$  und sinkt bei höherem Druck auf  $1,9 \cdot 10^{14} \text{ W/m}^3$  ( $p = 20 \text{ Pa}$ ),  $1,6 \cdot 10^{14} \text{ W/m}^3$  ( $p = 40 \text{ Pa}$ ) und  $1,4 \cdot 10^{14} \text{ W/m}^3$  ( $p = 80 \text{ Pa}$ ) ab. Somit ist eine starke Reduktion zwischen dem kleinsten untersuchten Umgebungsdruck und dem nächsthöheren festzustellen, während sich die Emissivität bei höherem Druck nur noch schwach ändert. Zur verbesserten Übersichtlichkeit im qualitativen Vergleich sind daher alle Messpunkte auf das jeweilige Maximum der Linie  $\lambda_3$  normiert. Durch Verschieben des geometrischen Aufbaus und aufgrund der optischen Strahl-

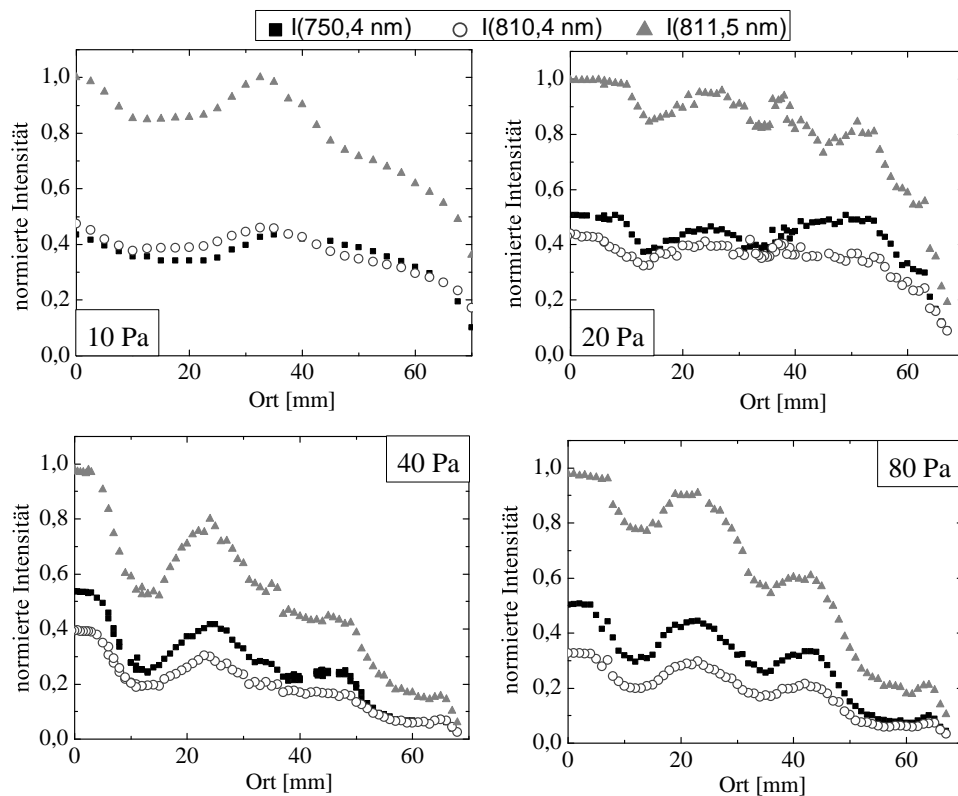


Abbildung 4.3: Normierte Emissivität untersuchter Spektrallinien des Argon- Plasmas bei unterschiedlichem Druck.

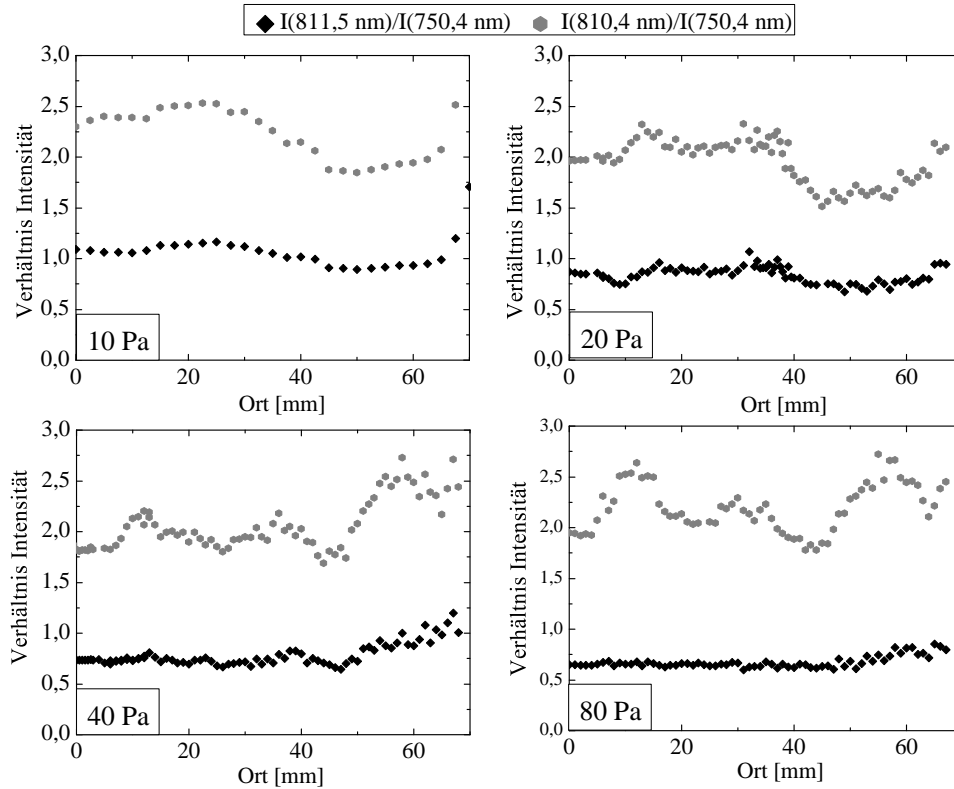


Abbildung 4.4: Intensitätsverhältnis auf Basis von  $\lambda_1 = 750,4 \text{ nm}$  bei variierendem Druck über dem Ort.

aufweitung ergibt sich ein lokaler prozentualer Fehler der Messung von bis zu 10 %. Daneben führen zeitliche Schwankungen im Plasma und sonstige Einflussfaktoren zu einem Fehler in der Intensität von etwa 5 - 10 %.

Das Verhältnis der Linien  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  über der Emissivität in den Zustand  $1s_2$  ( $\lambda_1$ ) bei unterschiedlichem Druck ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Hierbei ist der Unterschied in den Linienverhältnissen bei kleinerem Druck geringer als bei hohem Druck, wie dies z.B. auch von Moshkalyov et al. festgestellt wird [MSGG99]. Die Verwendung der Verhältnisse der Emissionslinien im gleichen Plasma ermöglicht die Abhängigkeit von der Teilchen- und Elektronendichte aus Gleichung 2.6 zu kürzen und die Verhältnisse damit in direkter Relation zu den Emissionsratenkoeffizienten anzugeben. Daneben reagiert das Verhältnis der dargestellten Emissionslinien nach Boffard et al. sensitiv auf die Elektronentemperatur [BJLW10]. Eine Erhöhung der 811 nm-Linie im Verhältnis zur 750 nm-Linie deutet, wegen der geringeren benötigten Anregungsenergie, auf eine Reduktion der Elektronentemperatur  $T_e$  hin. Somit wird ein qualitativer Vergleich der Änderung der Elektronentemperatur möglich.

In den Graphen können jeweils drei Bereiche unterschieden werden. Diese bestehen im mittleren Bereich zwischen den Schlepphebeln, der sich etwa über dem Ort zwischen 0 und 10 mm erstreckt, dem Bauteil selbst (10 bis 45 mm) und dem Abklingbereich des Plasmas ( $x > 45$  mm). Im ersten Abschnitt scheint die Intensität der betrachteten Linien bei allen Druckvariationen erhöht. Da hier auch in den Fotografien (Abb. 4.2) ein Maximum der Leuchtkraft festzustellen ist, ist dieser Anstieg mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf eine zu gering abgeschätzte Plasmalänge zurückzuführen. Vielmehr ist anzunehmen, dass die Anzahl der angeregten Atome zwischen den Bauteilen aufgrund des symmetrischen Aufbaus der Komponenten erhöht ist. Im Intensitätsverhältnis  $I(\lambda_3)/I(\lambda_1)$  ist in diesem Bereich eine Abnahme im Vergleich zu dem Verhältnis auf den Schlepphebeln auszumachen, wodurch eine Zunahme der Elektronentemperatur zwischen den Komponenten möglich ist. Da jedoch im Emissionsverhältnis nur die Ratenkoeffizienten verglichen werden, kann ohne die Messung zusätzlicher Parameter keine direkte Aussage über die Teilchendichte zwischen den Komponenten getroffen werden. Im Verhältnis der Emissivität aus  $I(\lambda_2)$  und  $I(\lambda_1)$  ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterscheidung der Bereiche zwischen den Schlepphebeln und der Bauteile selbst möglich.

Die Auswertung der Emissivität im Bereich der zu beschichtenden Komponente und damit dem für die Beschichtung interessantesten Ort zeigt ein weiteres Maximum der spektralen Intensität zwischen  $x = 15$  und 40 mm. Neben der Abhängigkeit der Plasmaverteilung bedingt durch die Geometrie des Bauteils, die zum Beispiel zu geringen Änderungen in der Oberflächenladung auf dem Schlepphebel führen kann, spielt hier vorrangig die unterschiedliche Reflexion an den polierten Oberflächen der Metallkomponente eine Rolle. So kann das Maximum auf eine erhöhte Reflexivität zurückgeführt werden. Im Maximum steht die polierte Fläche senkrecht zur spektroskopischen Sichtlinie. Zu beiden Seiten davon sind die Flächen aufgrund der Geometrie des Bauteils von der senkrechten Sichtlinie weg geneigt, wodurch eine Verringerung der Emission möglich ist. Der zusätzliche Eintrag durch Reflexion ist bei kleiner Plasmalänge ( $p = 80$  Pa) von größerer Bedeutung als bei großer Plasmalänge, wodurch die stärkere Ausprägung des Maximums bei hohem Druck begründet werden kann. Mit Ausnahme der Messung bei  $p = 80$  Pa sind die Verhältnisse der Emissionslinien  $I(\lambda_2)$  und  $I(\lambda_3)$  zur Emission  $I(\lambda_1)$  im Rahmen der Messgenauigkeit über dem Bauteil konstant, weswegen keine charakteristische Änderung der Plasmaparameter zu erwarten ist.

Im Bereich außerhalb der Bauteile ( $x > 45$  mm) ist ein Abfall der Intensität der betrachteten Emissionslinien feststellbar. Bei hohem Druck (40 und 80 Pa) findet eine exponentielle Abnahme statt, weswegen ein Rückgang der Anzahl angeregter Atome bei Entfernung von den Komponenten angenommen werden kann. Die Zunahme der Emission in die Zustände  $1s_4$  und  $1s_5$  ( $I(\lambda_2)$  und  $I(\lambda_3)$ ) im Verhältnis zur 750 nm- Linie bei hohem Druck (Abb. 4.4 unten) deutet

auf eine Verringerung der Elektronenenergie [CBSL98] bei Entfernung von den Bauteilen hin. Bei reduziertem Druck dagegen zeigt sich ein anderes Verhalten. Bei kleinerem Druck entsteht in Abb. 4.4 (oben) der Eindruck, dass eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses der Emissionslinien hin zu größeren Entfernungen von den betrachteten Komponenten verschoben sein könnte. Die Einschränkung der Messung im Ort-Scan auf maximal  $x = 70$  mm erlaubt keine eindeutige Aussage über den weiteren Verlauf der Intensität der Emissionslinien.

Wird zusätzlich zu dem zuvor genannten horizontalen Abrastern der Proben ein Scan in vertikaler Richtung senkrecht zu den gestapelten Schlepphebeln durchgeführt ( $z = 20$  mm), so ist keine eindeutige Änderung der spektralen Emission feststellbar. Die Abweichung der Emissivität vom gebildeten Mittelwert liegt unter der Nachweisgrenze bei maximal 5 %. Dies ist begründet in der sehr gleichmäßigen Fläche in vertikaler Richtung und deren großer Ausdehnung über einen weiten Teil der Anlagenhöhe. Aufgrund der Messposition an der selben Lage auf allen Schlepphebeln stellt die Reflexion immer den gleichen Anteil am Untersuchungsergebnis und wirkt sich damit nicht negativ auf die Messung aus.

Analog zur Bestimmung des Geometrieinflusses im Argon-Plasma wird die spektrale Emissivität charakteristischer Wellenlängen im wasserstoffbasierten Plasma mit 10 %-iger Argonbeimischung ermittelt. Die Auswertung der ersten Wasserstoff-Linien der Balmer-Serie sowie der zuvor betrachteten Argonlinien und deren Intensitätsverhältnis bei einem Druck von  $p = 10$  Pa ist in Abbildung 4.5 über dem Ort aufgetragen. Die Intensität ist dabei wieder auf die Argon-Linie  $\lambda_3 = 811,5$  nm normiert.

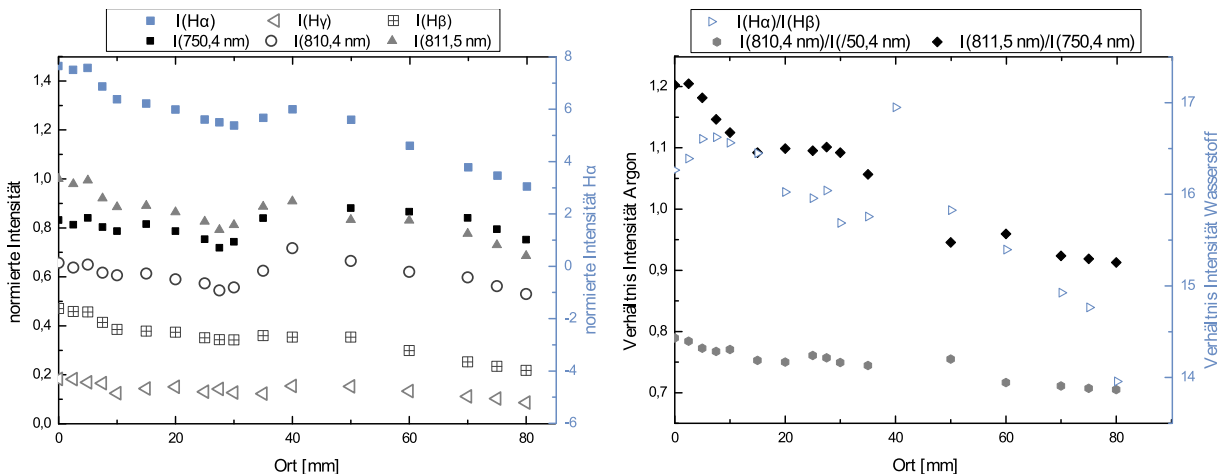


Abbildung 4.5: Normierte Emissivität ausgewählter spektraler Linien des wasserstoffbasierten Plasmas mit 10 %-iger Argonbeimischung bei  $p = 10$  Pa. (Mit farblicher Zuordnung der Ordinate.)

Die sich ergebenden Graphen sind vergleichbar mit den zuvor erhaltenen im Argon-Plasma. Bedingt durch eine ähnliche Ionisationsenergie von Argon und Wasserstoff sind keine signifikanten Änderungen der Plasmaparameter bei der Mischung der beiden Gase zu erwarten [FFF<sup>+</sup>06]. Angesichts der reduzierten Gesamtemissivität, die im Argon-Wasserstoff-Plasma auf etwa 15 % der Emissivität im Argon-Plasma sinkt, wird jedoch bei den Messungen am Wasserstoff-Plasma eine etwas vergrößerte Blende mit einem Durchmesser von  $d = 6$  mm verwendet, wodurch es zu Abweichungen in der Geometrienachbildung kommen kann.

Im ersten Bereich (Abb. 4.5) ist ebenso wie im Argon-Plasma in allen betrachteten Emissionslinien ein lokales Maximum vorhanden, welches vermutlich auf eine etwas erhöhte Anzahl angeregter Atome zwischen den Komponenten zurückzuführen ist. Auch ein schwach ausgeprägtes Maximum der Emission im Bereich maximaler Reflexion ist in Abb. 4.5 auszumachen. Wie zuvor weist die Emissivität bei Entfernung von den Komponenten eine leichte Abnahme auf, deren Trend jedoch nicht eindeutig festzumachen ist. Somit kann im Wasserstoff-Argon-Plasma eine qualitativ ähnliche Abbildung zu der im Argon-Plasma festgestellt werden.

Wird dagegen das Intensitätsverhältnis  $I(\lambda_3)/I(\lambda_1)$  untersucht, so sind Unterschiede zum zuvor betrachteten Plasma zu registrieren. Insgesamt nimmt das Verhältnis wesentlich kleinere Werte an als zuvor, was durch eine Erhöhung der Elektronentemperatur begründet werden könnte. Eine direkte Zuordnung scheint jedoch schwer, da eine Vielzahl anderer Größen und Einflussparameter nicht bekannt und somit auch deren Bedeutung nicht eindeutig zu klären ist. Anders als im Argon-Plasma ist in Abb. 4.5 ein Maximum des Verhältnisses der Emissivität im Bereich zwischen den Schlepphebeln zu finden, das kontinuierlich mit der Entfernung von der Mitte abnimmt. Dies könnte eine ebensolche Zunahme der Elektronentemperatur mit zunehmender Ortskoordinate bedeuten. Da im Verhältnis aus  $H_\alpha/H_\beta$  ebenso eine Abnahme zu finden ist und dieses zur Messung von  $T_e$  verwendet werden kann [Beh91], scheint die Änderung der Elektronentemperatur möglich. Über das Bauteil im Bereich zwischen etwa 20 und 40 mm zeichnet sich ein konstantes Verhältnis der Argon-Linien sowie des Wasserstofflinienverhältnisses ab, wodurch hier wenige Änderungen im Plasma zu erwarten sind.

Anhand einer Analyse der Fulcher-Linien, welche im Wellenlängenbereich zwischen 600 und 650 nm auftreten, können unterschiedliche Vibrations- und Rotationsbanden detektiert werden [Fan02]. Diese erlauben eine Abschätzung sowohl der Rotations- als auch der Vibrations-temperatur. Im Wasserstoff-Argon-Plasma kann nach [MFS<sup>+</sup>08] im Mittel eine Rotationstemperatur der Wasserstoffmoleküle von etwa 540 - 590 K bei einer Vibrationstemperatur von  $T_{\text{vib}} \approx 3000$  K ermittelt werden. Somit wird die mit der Rotationstemperatur korrespondierende Gas-temperatur auf etwa  $560 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$  abgeschätzt.

In Übersichtsaufnahmen vom gesamten Spektrum sowohl im Argon- Plasma als auch im wasserstoffbasierten Plasma wurde keine Emission des einfach ionisierten Argons bei den Wellenlängen 480,6 nm oder 488,0 nm festgestellt. Deren Verhältnis würde sich aufgrund der geringen Abhängigkeit von der Elektronentemperatur zur Bestimmung der Teilchendichte  $n_e$  eignen [FFF<sup>+</sup>06]. Damit muss eine weitere Methode wie beispielsweise eine Langmuir- Messung angewandt werden, um diese im untersuchten Plasma zu ermitteln [CC03].

Zusammenfassend zeigt sich anhand der fotografischen und emissionsspektroskopischen Aufnahmen eine Druckabhängigkeit der Plasmaeigenschaften. Gekoppelt an den eingestellten Kammerdruck findet eine Geometrieabbildung der eingebrachten Bauteile statt, welche jedoch zu keiner detektierbaren Änderung der Elektronentemperatur über der Komponente führt. Sowohl im Argon- als auch im Wasserstoff- Argon- Plasma bleibt damit eine charakteristische Eigenschaft des Plasmas in diesem Bereich unangetastet. Die Homogenität des Plasmas erscheint global durch die Schleppebel gestört, ist jedoch lokal in beiden Richtungen über dem Bauteil unbeeinflusst, weswegen im weiteren keine Beeinträchtigung des Plasmas im Bereich der Bauteile durch die Schleppebelgeometrie erwartet wird.

### 4.1.2 Übertragbarkeit

Die Verwendung zweier Beschichtungskammern, bedingt durch die verbesserte Einsehbarkeit der Laboranlage, führt zur Fragestellung der Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse. Anhand von Spannungs- und Druckabhängigkeit im Argon- Plasma werden die Resultate in Relation zueinander gesetzt, um einen qualitativen Vergleich zu ermöglichen.

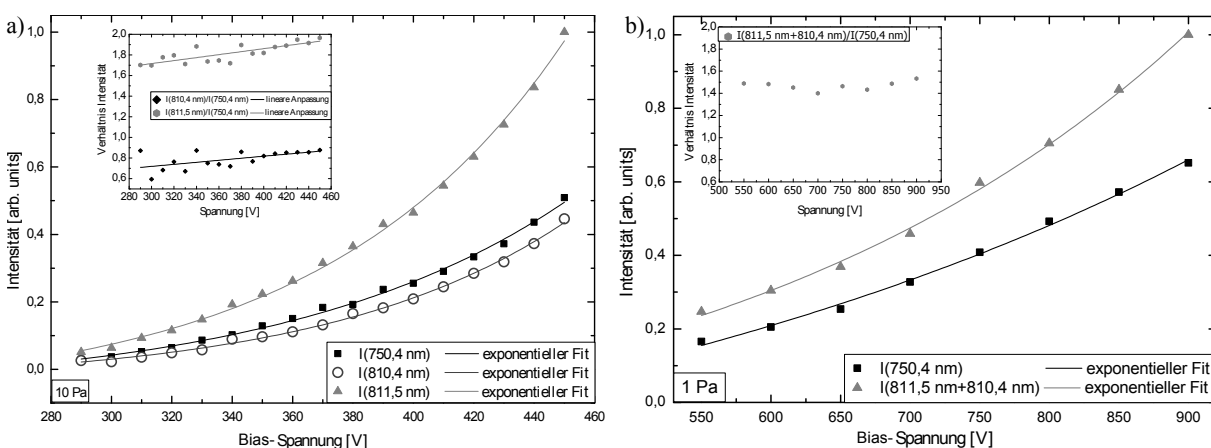


Abbildung 4.6: Emissivität und Intensitätsverhältnis im Argon- Plasma über der angelegten Bias- Spannung, bei einem Druck von 10 Pa in a) Laboranlage und b) industrieller Beschichtungskammer.

Der Unterschied der Beschichtungsanlagen äußert sich beispielsweise in der benötigten Leistung zur Zündung und Aufrechterhaltung eines Argon-Plasma bei 10 Pa. Diese beträgt in der kleinen Anlage etwa  $P_{\text{Labor}} = 15 \text{ W}$  bei einem Volumen von  $0,5 \text{ m}^3$  und liegt in der großen Anlage zwei Größenordnungen höher bei etwa  $P_{\text{Industrie}} = 2,4 \text{ kW}$  bei etwa doppeltem Volumen ( $V = 1,1 \text{ m}^3$ ). Daneben zeigt die industrielle Anlage eine wesentlich reduzierte Emission. Dies ist zum einen zurückzuführen auf die verringerte Intensität des Plasmaleuchtens, zum anderen auf den abweichenden spektroskopischen Aufbau und eine höhere Dicke der Sichtfenster, bzw. einer Beschichtung dieser. Die kleine Intensität der Emission in der industriellen Anlage führt wegen des kleinen Signal- zu Rausch- Verhältnisses zu einem erhöhten Fehler der Messung.

In Abbildung 4.6 ist die spannungsabhängige Emissivität des Argon-Plasmas in der Laboranlage (a) und der industriellen Beschichtungskammer (b) dargestellt, wobei aufgrund der Spektroskopie in Übersichtsaufnahmen an der zweiten Beschichtungsanlage die Linien  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  nicht einzeln aufgelöst werden können und damit die Summe aus der Intensität beider Wellenlängen abgebildet wird. Die Intensität folgt bei gleichem Druck in beiden Anlagen einem exponentiellen Verlauf. Die Intensität der beiden Linien  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  gegenüber der Emission der 750 nm-Linie steigt in der Laborbeschichtungskammer linear mit der Bias-Spannung an. In der industriellen Beschichtungsanlage dagegen ist das Linienverhältnis nahezu konstant. Die Werte des Linienverhältnisses aus Abb. 4.6 b) liegen für alle Spannungswerte zwischen denen aus Abb. 4.6 a). Da in der industriellen Beschichtungskammer das Verhältnis aus  $I(\lambda_2 + \lambda_3)$  zu  $I(\lambda_1)$  betrachtet wird, weisen diese Werte eine ähnliche Größenordnung wie die in der Laboranlage ermittelten auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronentemperatur in beiden Beschichtungskammern einem vergleichbaren Trend folgt.

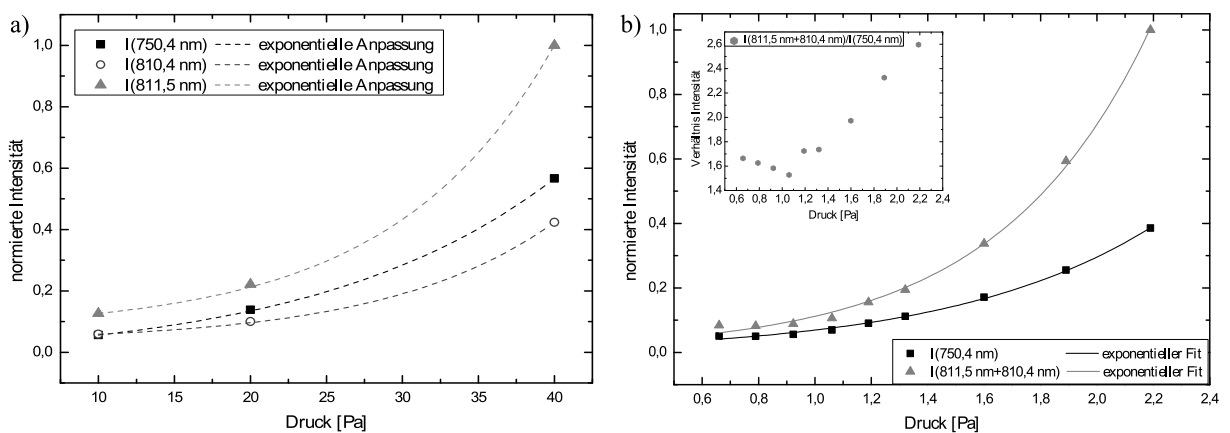


Abbildung 4.7: Normierte Intensität und Intensitätsverhältnis im Argon-Plasma über dem Kammerdruck in a) Laboranlage und b) industrieller Beschichtungskammer.

Auch in der druckabhängigen Emissivität (Abb. 4.7) ist ein exponentieller Anstieg der Intensität zu erkennen. Dieser ist aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten in der Laboranlage (Abb. 4.7 a) nicht so eindeutig festgelegt wie in der industriellen Beschichtungsanlage (Abb. 4.7 b). Ab einem Druck größer  $p = 1,2 \text{ Pa}$  scheint das Intensitätsverhältnis in der industriellen Beschichtungskammer linear anzusteigen.

Trotz großer Unterschiede der Plasmen in den betrachteten Beschichtungsanlagen sind grundlegende Zusammenhänge erkennbar. In beiden Vakuumkammern steigt die Emission des Plasmas sowohl mit der Bias-Spannung als auch mit dem Kammerdruck exponentiell an. Die Emission folgt damit in beiden Anlagen einem ähnlichen Trend.

### 4.1.3 Prozessplasma

In der industriellen Beschichtungsanlage wurden zur Beurteilung des Geometrieinflusses der Bauteile wasserstoffbasierte Plasmen mit 10 %-iger Argonbeimischung sowohl bei einem Druck von  $p_{10} = 10 \text{ Pa}$  (zum Vergleich mit der Laboranlage) als auch bei  $p_1 = 1 \text{ Pa}$  (standardisierter Arbeitsdruck) untersucht. Mit dem hier verfolgten Ansatz war dabei keine geometrische Analyse der Plasmaausbreitung umsetzbar. Dies ist vorrangig in der sehr geringen Lichtausbeute des Plasmas vor dem Bauteil begründet. Die Dimensionen der Beschichtungskammer erlaubten mit dem verwendeten optischen Aufbau keine geometrische Abtastung des Plasmas im erforderlichen Messbereich. So ergaben Versuchsreihen bei Positionsänderung eine maximale Variation der Emissivität von 15 - 20 %, welche aufgrund des geringen Signal- zu Rausch- Verhältnisses im Rahmen des Fehlerbereichs (etwa 30 - 50 %) liegt. Anhand der Voruntersuchungen kann in Näherung dennoch davon ausgegangen werden, dass die Bauteilgeometrie bei kleinem Arbeitsdruck kaum einen Einfluss auf das Plasma über dem Bauteil hat. Da bei der DLC-Beschichtung jedoch, zusätzlich zu den zuvor behandelten Gasen, reaktive Gase verwendet werden, kann eine Auswirkung der Geometrie nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Zur Verbesserung des Signal- Rausch- Verhältnisses wird im Folgenden eine Sichtlinie quer durch die Beschichtungskammer gewählt. Aufgrund der weiterhin eingeschränkten Emission der reaktiven Plasmenn sowie der zeitlichen Beschränkung der Messdauer bleibt die Messgenauigkeit jedoch gering, weswegen ein qualitativer Vergleich angestrebt wird.

Da zur Abscheidung der diamantähnlichen Kohlenstoffe sowohl Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) als auch Methan ( $\text{CH}_4$ ) als reaktive Gase verwendet werden, wird die Abhängigkeit deren Emissivität von der angelegten Bias-Spannung in Abb. 4.8 betrachtet. Aufgetragen sind beispielhaft die Intensität zweier Kohlenstoffemissionslinien ( $\lambda_{\text{CH}} = 430 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{C}_2} = 516,5 \text{ nm}$ ) sowie der Wasserstofflinien  $\text{H}_\alpha$  ( $\lambda_{\text{H}_\alpha} = 656,3 \text{ nm}$ ) und  $\text{H}_\beta$  ( $\lambda_{\text{H}_\beta} = 486,1 \text{ nm}$ ). In allen Graphen ist eine Zu-



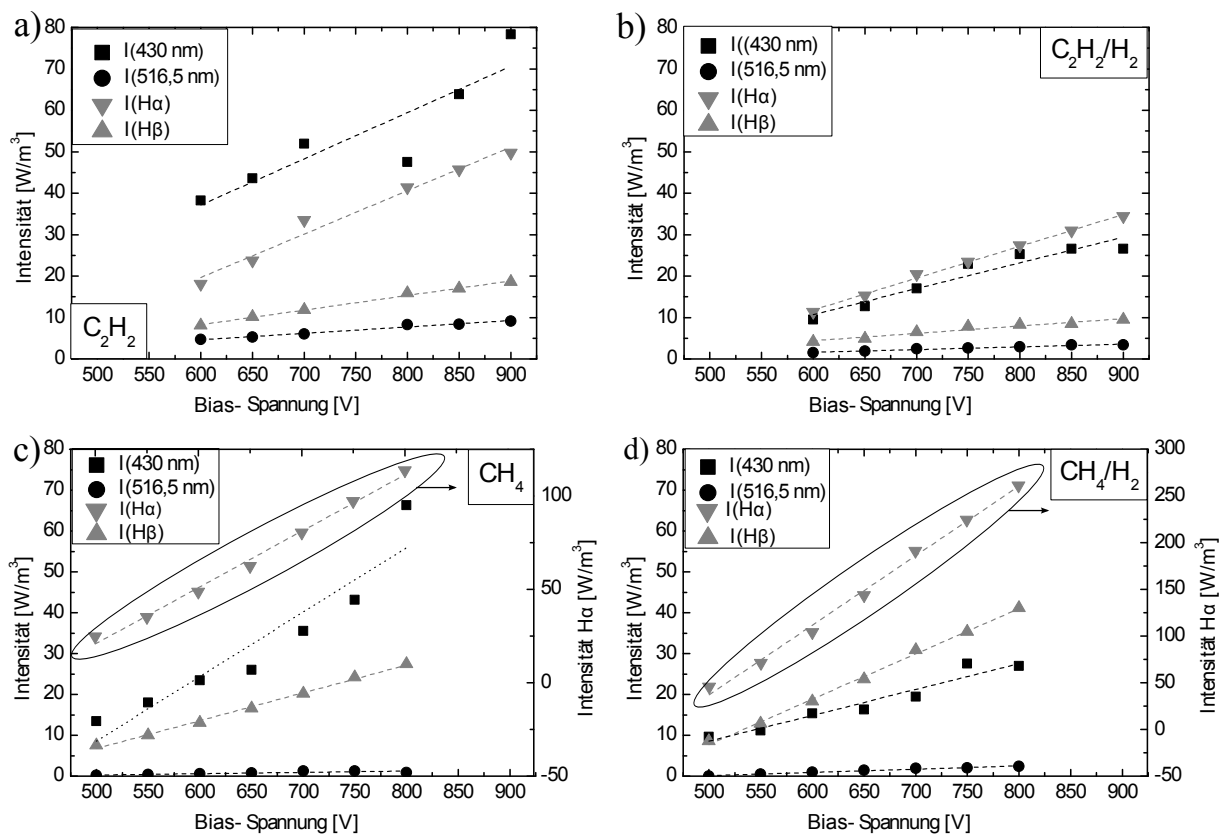


Abbildung 4.8: Intensität exemplarischer Emissionslinien im a) Acetylen-, b) Acetylen-Wasserstoff-, c) Methan- und d) Methan-Wasserstoffplasma in Abhängigkeit von der Spannung bei gleichbleibendem Kammerdruck in der industriellen Beschichtungsanlage.

nahme der Emission der einzelnen Linien, die durch lineare Trendlinien angezeigt wird, festzustellen. Dieser Trend deutet auf ein höheres Anregungspotential mit steigender Bias-Spannung hin, welches sich positiv auf das Schichtwachstum auswirken kann. Dabei ist der Einsatz hoher Bias-Spannungen jedoch aufgrund der damit einhergehenden Erhöhung der Temperatur am Bauteil sorgsam anhand der resultierenden Schichteigenschaften zu bewerten.

Wird davon ausgegangen, dass die Teilchendichte proportional zur Strahlungsintensität ist, so zeigt sich die erwartete Segmentierung der Precursorgase. Das Acetylen-Plasma (Abb. 4.8 a) enthält im Vergleich zu den anderen Plasmen sowohl den größten Anteil an CH- als auch C<sub>2</sub>-Molekülen. Im Methan dagegen (Abb. 4.8 c) findet sich eine stark erhöhte Emission der Wasserstofflinien bei sehr geringer CH-Emission und eine zu vernachlässigende C<sub>2</sub>-Intensität, die im Bereich des Messfehlers liegt. Beide Gase werden vorrangig in ihre Bestandteile zerlegt, ohne eine messbare chemische Reaktion mit anderen Bruchstücken einzugehen.

Bei einer 10 %-igen Zugabe von Wasserstoff (Abbildung 4.8 b) und d)) ist eine Begünstigung die Emissivität der Wasserstofflinien festzustellen, während die Verhältnisse der Kohlenstoffemissionslinien kaum beeinflusst werden. Im Acetylen kehrt sich das Verhältnis der Emission der CH-Linie und der  $H_{\alpha}$ -Linie um. Im Methan nimmt selbst die Intensität der  $H_{\beta}$ -Linie, die wesentlich schwächer ausgeprägt ist als die erste Wasserstofflinie der Balmer-Serie, bei geringer Wasserstoffbeigabe höhere Werte an als die Intensität der Kohlenstofflinien. Die Betonung der Wasserstofflinien im Methan-Plasma lässt vermuten, dass das Plasma zum großen Teil durch die Eigenschaften des Wasserstoff-Plasmas mit zusätzlicher Kohlenstoffbeimischung bestimmt ist.

Die Abnahme der Gesamtintensität bei den Messungen mit Wasserstoffanteil ist nicht notwendigerweise auf einen systematischen Rückgang zurückzuführen. Eher zeichnet sich ab, dass die Reduktion der Intensität durch eine zunehmende Beschichtung sowohl der Komponenten als auch des Spektroskopiefensters bedingt ist. Dies äußert sich auch in einem geringfügig reduzierten Bias-Strom um etwa 10 - 15 % über die Messdauer.

Bei variierendem Druck ergibt sich, analog zu den in Abb. 4.7 dargestellten Argon-Linien, auch bei den Acetylen- und Methan-Plasmen ein exponentieller Anstieg der Emission. Die zunehmende Teilchenzahl und damit vergrößerte Stoßrate führt im Methan wiederum nicht zu einer messbaren  $C_2$ -Emission. Die Verhältnisse aus Kohlenstoff- und Wasserstoffemission bleiben über den untersuchten Druckbereich zwischen etwa 0,5 und 2 Pa konstant, weswegen keine Änderung der chemische Zusammensetzung zu erwarten ist.

Ausgehend von den zuvor genannten Übersichtsaufnahmen werden im weiteren wenige Linien mit hoher Auflösung sowohl in einem Acetylen-Methan- als auch im Acetylen-Stickstoffplasma, wie sie zur Beschichtung eingesetzt werden, untersucht. Für die Ermittlung der Emissivität (Abb. 4.9) wurde eine erhöhte Integrationszeit zwischen 5 und 60 s gewählt, wodurch das Untergrundsignal und damit der Fehler (auf 10 - 15 %) reduziert werden kann. Dargestellt ist die Emissivität eines Acetylen-Plasmas mit unterschiedlichem Anteil von Methan (a) und Stickstoff (b) bei gleichem Druck. Aufgrund des Anstiegs der Leistung bei konstanter angelegter Bias-Spannung bei Zugabe von Methan und der damit verbundenen Zunahme der Emission sind alle Werte auf die jeweilige Wasserstofflinie  $H_{\beta}$  normiert, da deren Intensität nach Abb. 4.8 verhältnismäßig gut vergleichbar ist und einen ähnlichen Anstieg aufweist.

Im Übergang vom Acetylen zum Methan ist eine gleichmäßige Abnahme der Kohlenstoffemissionslinien bei Zunahme der Wasserstoffemission festzustellen. Dies deutet auch in der Detailaufnahme darauf hin, dass der Anteil von Kohlenstoffverbindungen im Plasma bei Anstieg des Methananteils zugunsten des Wasserstoffs abnimmt und sich damit auf die resultierende DLC-Beschichtung auswirkt. Im Vergleich zu den vorangegangenen Messungen sind hier die

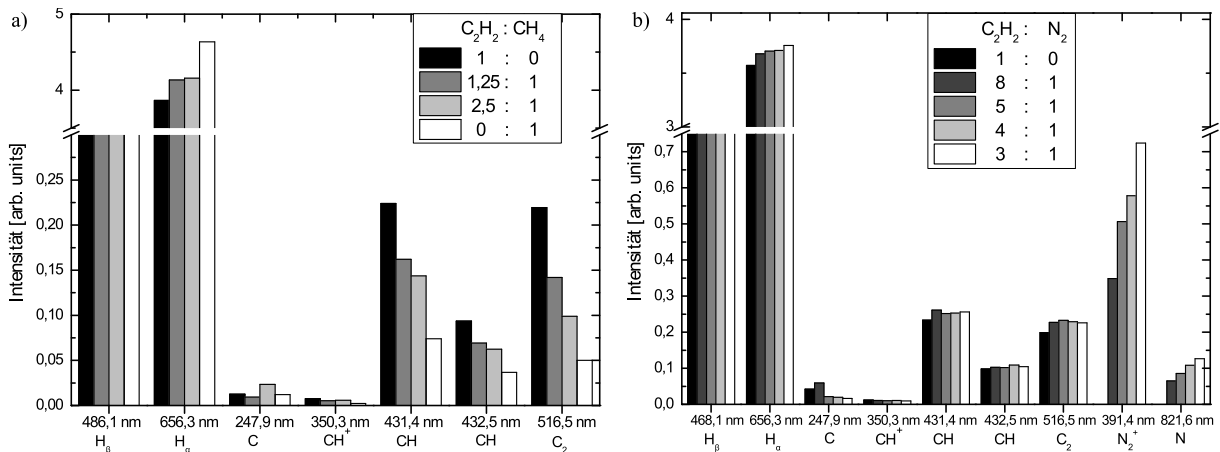


Abbildung 4.9: Normierte Emissivität bei der DLC-Beschichtung verwendeter Plasmen unterschiedlicher Zusammensetzung bei gleicher Bias-Spannung ( $U = 740 \text{ V}$ ) und konstantem Druck ( $p = 1 \text{ Pa}$ ).

$\text{C}_2$  Linie bei  $\lambda_{\text{C}_2} = 516,5 \text{ nm}$  sowie die beiden CH-Linien, die zuvor nicht trennbar waren, auflösbar. Weiterhin liegt die Emission der C und  $\text{CH}^+$ -Linien unterhalb des Messbereichs.

Die Zugabe von Stickstoff zum Acetylen-Plasma ermöglicht, DLC-Schichten mit modifizierten Eigenschaften abzuschneiden. In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse aus Mischungsverhältnissen dargestellt, wie sie zur Erzeugung der in Abschnitt 4.2 untersuchten Schichten verwendet werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit beeinflusst dabei eine geringe Änderung der Stickstoffkonzentration die Emissivität der Kohlenstofflinien in sehr geringem Maße. Auch das Wasserstofflinienverhältnis wird nur geringfügig variiert, weswegen eine schwache Änderung der Elektronentemperatur in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration erwartet werden kann. Aus dem  $\text{N}_2$  ( $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ ) Emissionsspektrum kann die Gastemperatur abgeschätzt werden (z.B. [Fan06, WDD<sup>+</sup>07]). Diese ändert sich von der kleinsten zur größten Stickstoffkonzentration von etwa 420 K auf 460 K mit einem mittleren Fehler von etwa 30 K. Somit kann angenommen werden, dass bei Zunahme der Stickstoffkonzentration im Plasma die im Substrat eingebrachte Energie minimal ansteigt.

Zusammengenommen ermöglicht die optische Plasmaemissionsspektroskopie sowohl Trends in der räumlichen Ausbreitung der Plasmen als auch in der Änderung der chemischen Zusammensetzung zu bestimmen. In der Laboranlage ist das geometrische Plasmaprofil in Abhängigkeit von der Bauteilgeometrie sowie vom Umgebungsdruck zu ermitteln. Dieses lässt sich mit Einschränkungen in einem qualitativen Vergleich auf die industrielle Beschichtungsanlage übertragen. Daneben können qualitative Änderung der Plasmazusammensetzung bei variierenden Precursorgasen in der industriellen Beschichtungskammer festgestellt werden, trotzdem die

Messung mit einem großen Messfehler behaftet ist. Sowohl ein Anstieg der Emissivität mit der eingekoppelten Leistung als auch mit dem Druck ist in allen untersuchten Plasmen zu registrieren. Es zeigt sich, dass die Intensität der betrachteten Kohlenstofflinien im Acetylen-Plasma den höchsten Wert annimmt, der beim Übergang zum Methan schrittweise reduziert wird. Die Zugabe von Stickstoff dagegen übt nur einen geringen Einfluss auf die Emission der Kohlenstoff- und Wasserstofflinien im Acetylen-Plasma aus.

## 4.2 Schichtcharakterisierung

Aufgrund des positiven Einflusses einer Dotierung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten mit Stickstoff oder Silizium auf deren tribologische Eigenschaften (z.B. [DE08b]) wird das Hauptaugenmerk auf die Untersuchung von DLC-Schichten mit einem geringem Anteil dieser Elemente gelegt. Zunächst wird deren chemische Zusammensetzung anhand von Tiefenprofilen mittels Sekundärionenspektrometrie ermittelt. Dies dient zugleich der Bestimmung des Dotierungsgehalts der Schichten. Der strukturelle Aufbau der Untergrund- und variierenden DLC-Beschichtungen wird mit Hilfe von REM- sowie TEM-Aufnahmen geklärt. Zusätzlich erfolgt mittels EELS- und Raman-Auswertung eine Abschätzung der Hybridisierung und des Einflusses der Fremdelemente. Abschließend wird eine mechanische Analyse mit den in Abschnitt 3.2.2 genannten Methoden vorgenommen, die eine erste Bewertung des Verschleißverhaltens beinhaltet. Grundlegende Zusammenhänge werden dabei jeweils an einer nicht dotierten Schicht untersucht, um den Einfluss der Dotierung auf die Charakteristika abzuschätzen.

### 4.2.1 Zusammensetzung

Die anhand von SIMS-Tiefenprofilen ermittelte Elementverteilung ist in Abbildung 4.10 über der Schichtdicke, beginnend bei der Oberfläche, aufgetragen. Alle untersuchten Filme weisen einen ähnlichen Aufbau auf, bei dem auf zwei metallische Zwischenschichten aus Chrom und Wolframcarbid eine modifizierte DLC-Schicht abgeschieden wird. Die Zwischenschichten werden im Folgenden in der Herstellung konstant gehalten, da vorrangig der Einfluss einer Dotierung der amorphen Kohlenstoffbeschichtung betrachtet werden soll.

Die Haftschrift aus Chrom wird direkt auf das Substrat in einem Magnetronsputterprozess aufgebracht. Die Beschichtung erfolgt bei einer Leistung von etwa  $P = 6 \text{ kW}$  an den Kathoden bei einem Kammerdruck von etwa  $p = 0,2 \text{ Pa}$ . Die Substrattemperatur wird während des gesamten Prozesses konstant bei  $T = 210 \text{ °C}$  gehalten. Der Anteil an Fremdatomen in dem resultierenden Chromfilm liegt, bewertet anhand der sekundärionenmassenspektrometrischen

Aufnahmen (Abb. 4.10), im kleinen einstelligen Prozent- Bereich. Die etwa  $0,28 \pm 0,02 \mu\text{m}$  dicke Schicht beinhaltet ca. 2 at.% Eisen, einen geringen Anteil an Sauerstoff (etwa 0,5 at.%) und Wasserstoff (etwa 0,3 at.%). Dabei können die gemessenen Kontaminationswerte jedoch auch aufgrund der sehr geringen und nicht immer homogenen Schichtdicke der Chromschicht vom Stahluntergrund stammen.

Auf den Haftfilm wird eine Wolframcarbidsschicht mit einer Dicke von  $d = 0,73 \pm 0,04 \mu\text{m}$  abgeschieden. Die Kathodenleistung an den Wolframcarbid- Targets ist im Vergleich zum vorhergehenden Schritt etwas erniedrigt ( $P = 5,5 \text{ kW}$ ), Kammerdruck und Temperatur werden jedoch konstant gehalten. Die Schicht beinhaltet laut SIMS- Aufnahme etwa 68 at.% Kohlenstoff und 22 at.% Wolfram. Diese starke Abweichung von einer 1 : 1- Zusammensetzung kann durch die Herstellung mittels reaktivem Sputtern des WC- Targets begründet werden, welches die Abscheidung leichterer Elemente begünstigt. Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, dass aufgrund unterschiedlicher Sputterraten der Materialien während der SIMS- Analyse die Kohlenstoffkonzentration überbewertet wird. Die variierenden Sputterraten führen zusätzlich zu einer inkorrekt abgebildeten Schichtdicke bei der Messung mit Sekundärionen, weswegen in

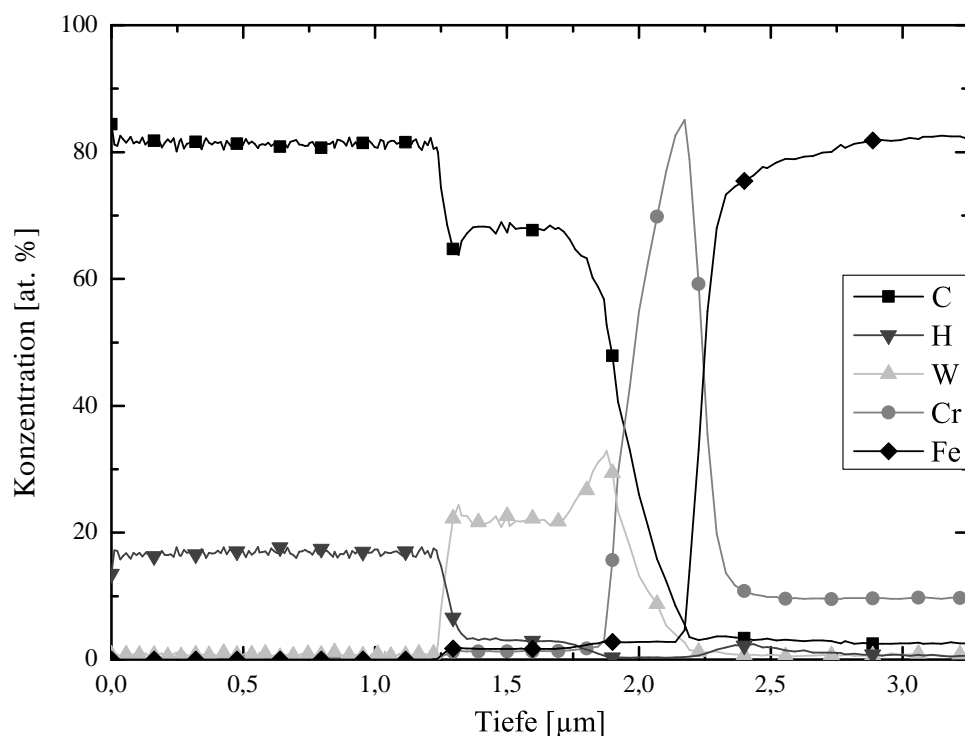


Abbildung 4.10: Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung einer undotierten amorphen Kohlenstoffschicht mittels massenspektrometrischer Analyse der Sekundärionen. Der Untergrund besteht aus einem mit Chrom und Wolframcarbid beschichtetem Stahlsubstrat.

Abb. 4.10 die Tiefenachse korrigiert wurde. In der Wolframcarbidschicht finden sich im Mittel 2 - 3 at.% Titan, welches auf das titangebundene Wolframcarbide-Target zurückzuführen ist. Die Schicht beinhaltet etwa ebenso viel Wasserstoff wie Titan.

Als Funktionsschicht folgt auf diesen Unterbau eine amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht. Näher betrachtet werden eine nicht dotierte DLC-Schicht, deren Zusammensetzung in Abbildung 4.10 dargestellt ist, sowie vier Variationen mit Silizium-Anteil und sechs Schichten mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt. Diese werden aus einem Acetylen- (und Stickstoff- bzw. HMDS-) Precursor bei einem Druck von  $p = 0,6 \pm 0,1$  Pa und einer Bias-Spannung von  $U_{\text{bias}} = 740$  V abgeschieden. Der Fluss des Acetylen-Precursors wird konstant bei 400 sccm gehalten, während sowohl Stickstoff- als auch HMDS-Fluss, wie in Abb. 4.11 zu erkennen, variiert werden.

Im Mittel ergibt die SIMS-Analyse einen Wasserstoffgehalt der undotierten Schicht von etwa  $15,7 \pm 0,5$  at.%. Dieser wird bereits bei zufügen geringer Mengen an Stickstoff etwas reduziert und nimmt ab einer Stickstoffkonzentration größer als 2 at.% um mehr als 10 % ab. Der Rückgang ist zurückzuführen auf ein Verdrängen des Wasserstoffs durch den zusätzlichen Stickstoff [Fer08]. Bei einer Siliziumdotierung steigt der Wasserstoffanteil in der Schicht, proportional zur Siliziumkonzentration, etwas an. Dies ist vorrangig bedingt durch den verwendeten Precursor ( $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$ ; HMDS), der eine hohe Zahl gebundenen Wasserstoffs enthält. Ebenso ist daraus resultierend ein Anstieg der Stickstoffkonzentration mit zunehmendem Siliziumgehalt festzustellen. Insgesamt fällt der Wasserstoffanteil eher gering aus, liegt aber im Bereich typischer amorpher Kohlenstoffe [Rob92, Fer08]. Eine Kontamination mit Fremdatomen (Wolfram  $\approx 0,6$  at.% und Sauerstoff  $\approx 0,6$  at.%) findet statt, soll hier aber vernachlässigt werden, da sich dieser Anteil über die untersuchten Schichten nicht ändert.

Die atomare Konzentration von Stickstoff und Silizium zeigt einen Anstieg mit dem Fluss der Precursorgase (Abb. 4.11), wie dies für ersteren bereits anhand von Abschnitt 4.1.3 in der Plasmazusammensetzung deutlich wurde. Es werden amorphe Kohlenstoffschichten mit einem Stickstoffanteil zwischen 1,6 und 4,2 at.% oder einem Siliziumanteil von 0,5 bis 2,6 at.% erzeugt. Aus anlagentechnischer Sicht ist es möglich, höhere Konzentrationen von Silizium im amorphen Kohlenstoff zu erreichen. Dies wurde jedoch aufgrund erster Ergebnisse im tribologischen Test ausgeschlossen (vgl. Kap. 4.3). Bei der Ergebnisinterpretation ist zu beachten, dass die Masse eines Stickstoffatoms der eines Kohlenstoff- und zweier Wasserstoffatome entspricht und so, bedingt durch die massenspektroskopische Auswertung der Messung, ein Messfehler von 0,2 - 0,3 at.% in der Stickstoffkonzentration auftritt.

Somit konnte gezeigt werden, dass sich die Kontamination der einzelnen Schichten im kleinen Prozent-Bereich bewegt. Die Chrom- und Wolframcarbidschicht, welche für die tribologi-

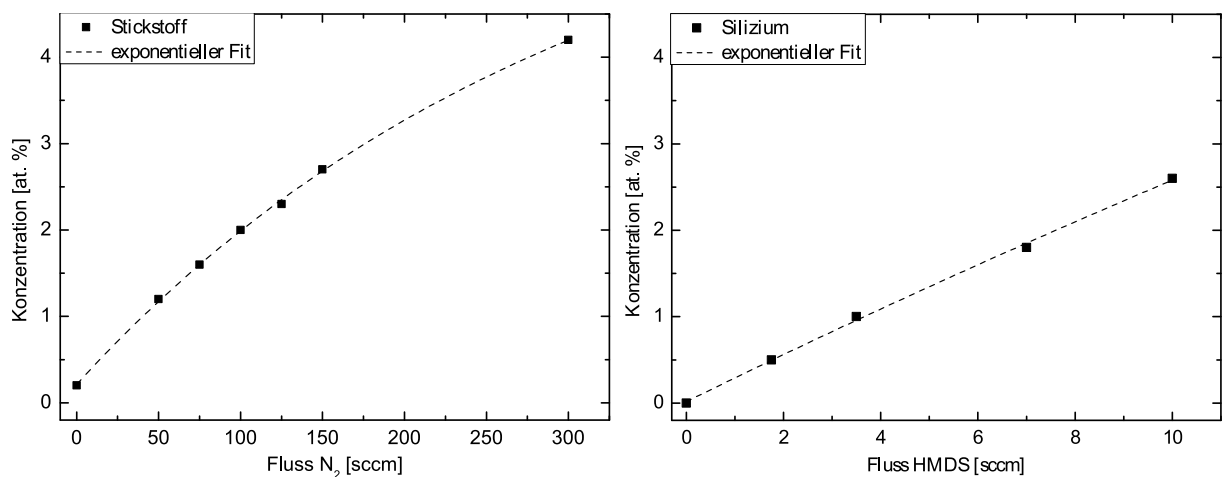


Abbildung 4.11: Prozentuale atomare Konzentration von Stickstoff und Silizium im DLC in Abhängigkeit vom Gasfluss während der Beschichtung.

schen Untersuchungen in allen Schichtsystemen unter gleichen Prozessparametern hergestellt wurden, weisen im Rahmen der Messgenauigkeit eine gleichbleibende chemische Zusammensetzung auf. Der mittels SIMS-Analyse ermittelte Wasserstoffgehalt entspricht dem typischer amorpher wasserstoffhaltiger DLC-Schichten und variiert wenig mit der eingebrachten Dotierung. Insgesamt zeigen die Kurven eine homogene Elementverteilung innerhalb der jeweiligen Schichten.

## 4.2.2 Strukturanalyse

Die Struktur eines Festkörpers wirkt sich meist direkt auf dessen mechanische und damit auch tribologische Eigenschaften aus. Da für die Anhaftung und Stabilität der hier analysierten Funktionsschichten ebenso der Aufbau des Substrats beziehungsweise der Zwischenschichten von Bedeutung ist, wird zu Beginn dessen Struktur anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht. Im Weiteren wird eine Betrachtung der gewachsenen DLC-Schichten mittels REM- und TEM-Bildern sowie eine Abschätzung deren Hybridisierung anhand von EELS- und Raman-Ergebnissen vorgenommen.

Den Untergrund für die betrachteten amorphen Kohlenstoffschichten bilden eine Chrom-Haftsicht und eine Wolframcarbid-Zwischenschicht. Diese beiden auf Stahl abgeschiedenen Filme sind links in Abb. 4.12 im Bruchbild dargestellt. Beide Stahlzusammensetzungen, die als Substrate verwendet werden (vgl. Abschnitt 3.1.1), weisen neben ihrer rauen Oberfläche einen stark inhomogenen Aufbau auf. Bedingt durch die Herstellung findet sich eine Vielzahl

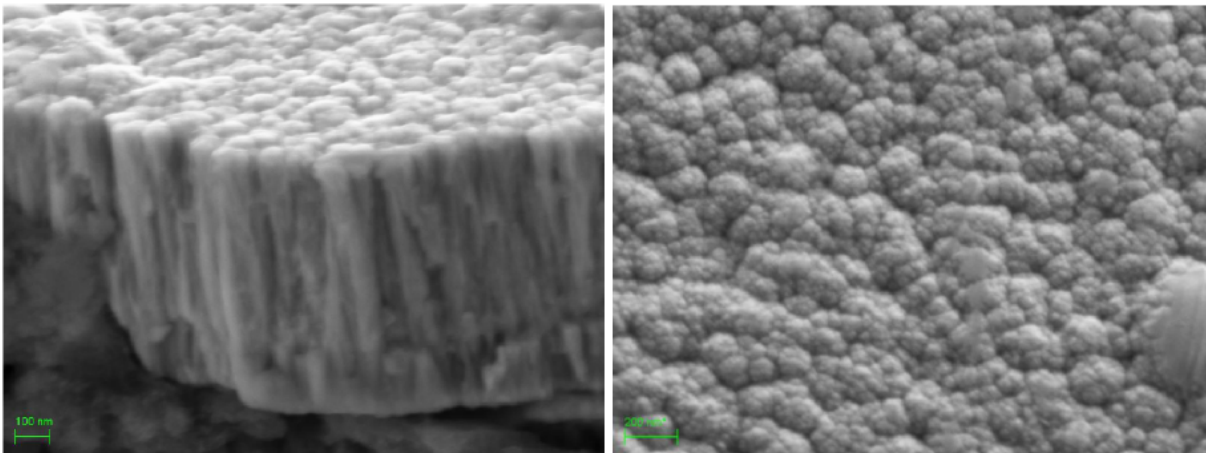


Abbildung 4.12: REM- Aufnahme zum Wachstum von Chrom- und Wolframcarbidschicht auf Stahl an einer Bruchkante (links,  $U_B = 5$  kV) und Topografieabbildung dieses Schichtsystems (rechts,  $U_B = 3$  kV).

an Korngrenzen, aber auch Bereiche mit Ansammlungen einzelner Elemente (z.B. Chrom oder Vanadium) sowie Hohlräume oder oxidierte Cluster.

Auf den Stahluntergrund folgt die etwa  $0,3\ \mu\text{m}$  dicke Chromschicht, deren Struktur zum Teil ohne erkennbaren Übergang von der Wolframcarbidschicht ( $d \approx 0,7\ \mu\text{m}$ ) übernommen wird. Die für die Anwendung optimierten Haftvermittlerschichten ermöglichen durch ihre hohe Dicke zum Teil einen Ausgleich des rauen Untergrunds. Durch ihre Struktur tragen sie aber auch zur Stabilität des Gesamtschichtsystems bei. Das deutliche Säulenwachstum ist auf ein stark ausgeprägtes Inselwachstum zurückzuführen [Lüt01]. Dies ist zum einen bedingt durch die unterschiedlichen vorherrschenden Kristallstrukturen der Materialien, beginnend bei einem Mischkristallsystem im Stahl, hin zu einem kubisch raumzentrierten Kristallgitter in Chrom und Wolfram. Zum anderen liegt die Substrattemperatur beim Beschichtungsprozess weit unter der Schmelztemperatur von Chrom und Wolfram, wodurch ein Wachstum von halmförmigen Kristalliten mit kuppelförmigen Enden bevorzugt auftritt (vgl. [Tho77]). Diese Wölbung der Enden spiegelt sich auch in der Oberfläche der Wolframcarbidschicht (Abb. 4.12 rechts) wider. Ebenso ziehen sich große Poren im Substrat, die nicht vollständig überdeckt werden können, oder starke Schwankungen der Stahlzusammensetzung zum Teil als Fehlstellen durch die beiden ersten Schichten bis zur Wolframcarbid- Oberfläche fort und wirken sich damit weiter auf die darauf abgeschiedene amorphe Kohlenstoffschicht aus.

In den folgenden Untersuchungen wird dieser Aufbau jeweils als Basis für die DLC- Beschichtung verwendet. Dabei stellt die Struktur eine Optimierung aus maximal einsetzbarer Substrattemperatur und gleichmäßigem Wachstum der Zwischenschichten dar.



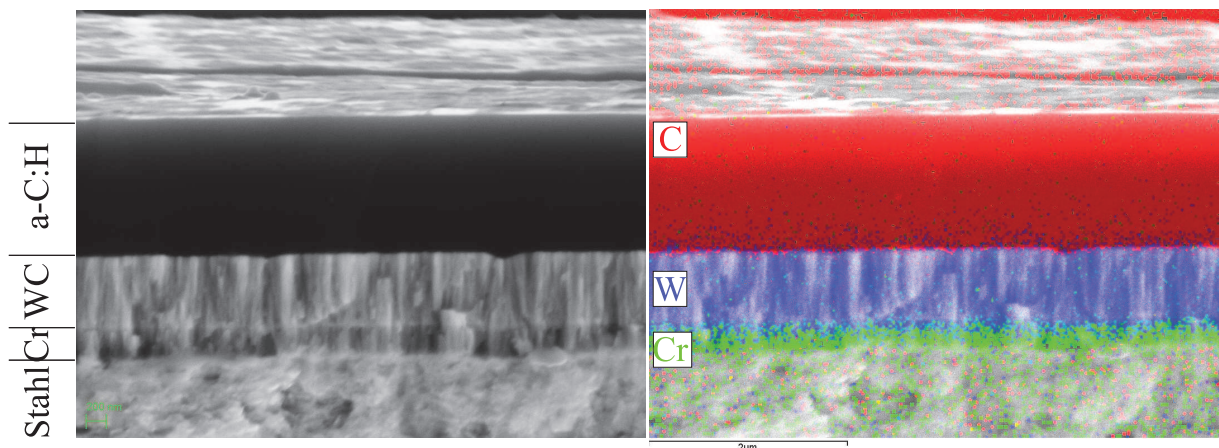


Abbildung 4.13: (links) REM- Bruchbild zur Struktur des verwendeten Aufbaus mit Zuordnung der Materialien ( $U_B = 10 \text{ kV}$ ) und (rechts) EDX- Scan mit Darstellung von Kohlenstoff (rot), Wolfram (blau) und Chrom (grün).

Die auf den genannten Unterbau abgeschiedene DLC- Schicht weist eine amorphe Struktur auf (vgl. Abb. 4.13). Sie erscheint als homogene, dichte Schicht, wobei in dieser jedoch teilweise Fehlstellen der Wolframcarbidschicht abgebildet werden. Anhand des EDX- Scans der Bruchfläche kann daneben erneut die Zusammensetzung der Materialien ermittelt werden. Hierbei ist jedoch die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Ordnungszahl zu beachten. Die scheinbar durchgängige Wolframschicht beinhaltet wie zuvor gesehen (Abb. 4.10) einen hohen Kohlenstoffanteil. Ebenso ist die Deckschicht aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut. In der EDX- Abbildung sind jeweils die schwereren Elemente auszumachen. Dennoch ist gut zu erkennen, dass der verwendete Stahl Chrom beinhaltet, wie rechts in Abbildung 4.13 dargestellt. Somit eignet sich eine dünne Chromschicht gut als Haftvermittler und gibt aufgrund der sich

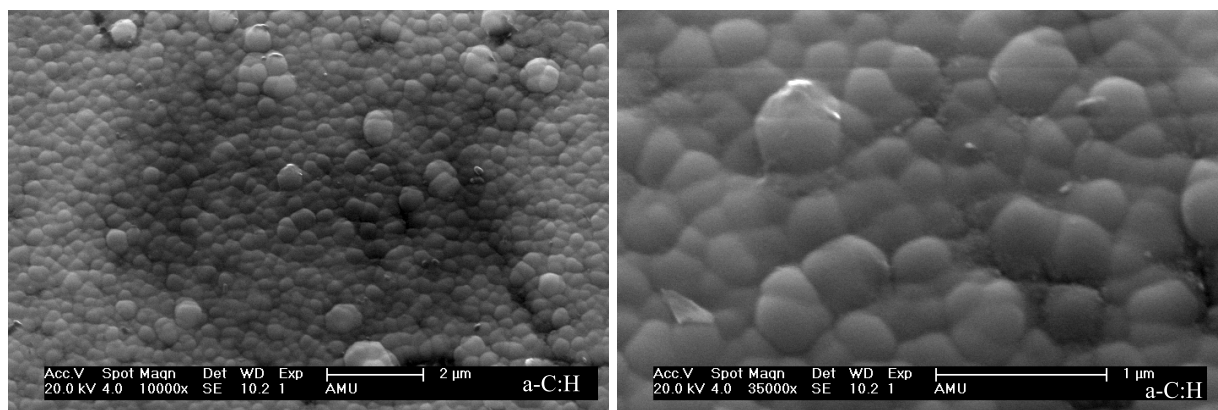


Abbildung 4.14: Vergrößerung der Oberfläche undotierter amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffsicht mit typischer Blumenkohlstruktur.

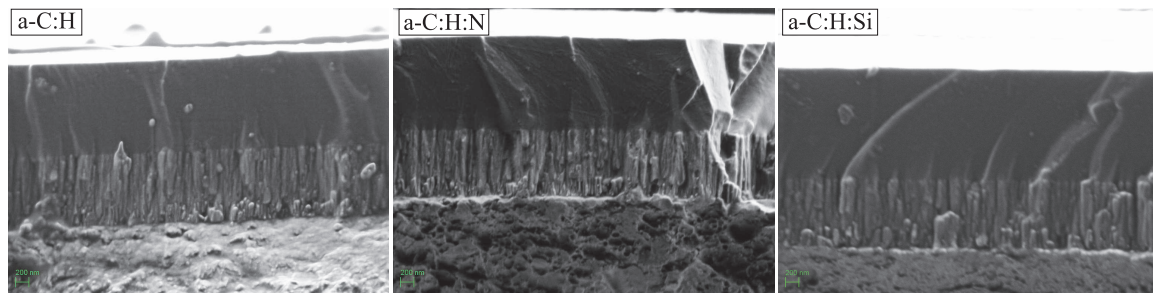


Abbildung 4.15: Vergleich von REM- Abbildungen der Bruchkanten amorpher Kohlenstoffschichten mit unterschiedlichem Dotierungsgehalt ( $U_B = 1$  kV; Mitte: 2,3 at.% N, rechts: 1,8 at.% Si).

ausbildenden Kristallstruktur der nachfolgenden Schicht eine Struktur vor. Zwischen den einzelnen Lagen findet jeweils ein abgestufter Übergang in einem Gradienten statt, der die zum Teil fließenden Übergänge in der EDX- Abbildung nach sich zieht.

Wird weiterhin die Oberfläche der amorphen Kohlenstoffschicht betrachtet (Abb. 4.14), so zeichnet sich deutlich ein typisches Blumenkohlsmuster ab (z.B. [WBTW06]). Die Größe der entstehenden Strukturen beträgt hier im Durchmesser etwa  $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$  und trägt damit zur Rauheit der Schicht bei. Sowohl über die Substrattemperatur als auch durch Änderung der angelegten Bias- Spannung kann die Oberflächenerscheinung manipuliert werden.

In Abbildung 4.15 ist ein Vergleich der undotierten Schicht und einer stickstoff- bzw. siliziumdotierten Schicht dargestellt. Hier wird nochmals die Fortpflanzung von Strukturen der Wolframcarbidfilme im amorphen Kohlenstoff deutlich. Anhand der Aufnahmen ist jedoch kein Unterschied der amorphen Strukturen festzustellen. Dies ist aufgrund der geringen prozentualen Anteile an Fremdatomen zu erwarten und sollte sich bei den weiteren Strukturuntersuchungen fortsetzen.

In Durchsicht aufgenommene TEM- Vergrößerungen verdeutlichen die atomare Struktur der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten. Abbildung 4.16 zeigt zwei Aufnahmen sowohl einer undotierten Schicht (a) als auch einer DLC- Schicht mit Siliziumanteil ( $\approx 2$  at. %, b). Gut zu erkennen ist das homogene amorphe Erscheinungsbild der Schichten. Aufgrund der relativ geringen Differenz der Atommasse von Kohlenstoff und Stickstoff ist in Vergleichsaufnahmen keine Abweichung der Struktur feststellbar. Auch ein Kontrastunterschied zwischen Kohlenstoff und Silizium ist, bedingt durch die geringe Massendifferenz, in den TEM- Aufnahmen (Abb. 4.16) nicht auszumachen.

Deutlich wird die Kristallstruktur der Wolframcarbidzwischen-schicht, die in Abb. 4.16 b) links unten zu sehen ist. Dieser Bereich erscheint wegen der hohen Masse des Wolframs dunkler als die DLC- Schicht. Die metallische Struktur weist eine hohe Anzahl an Korngrenzen auf, wie

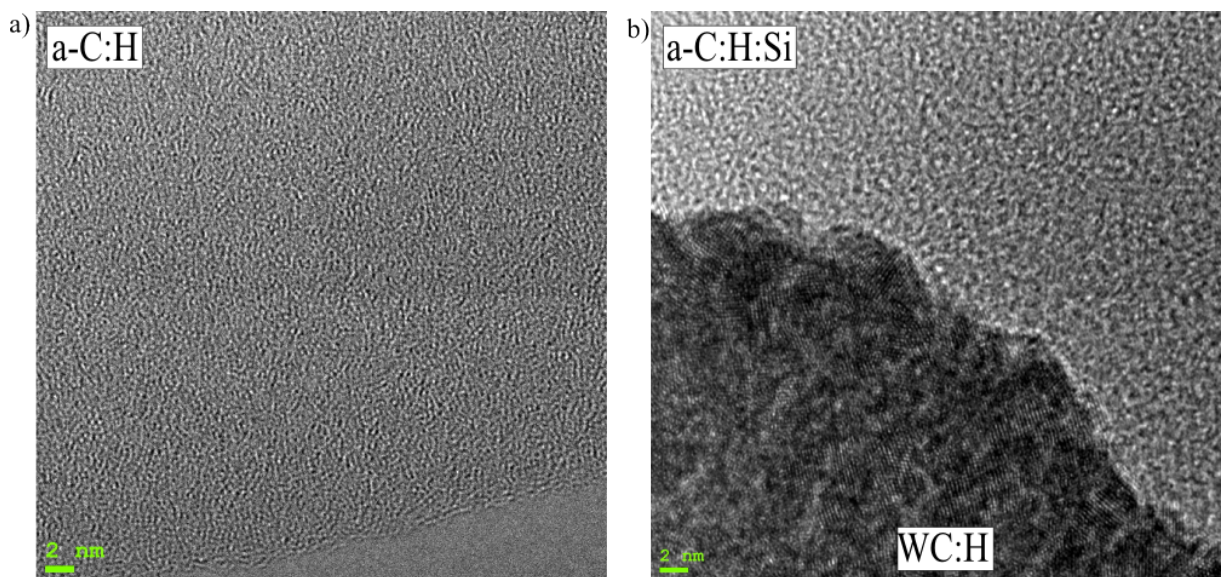


Abbildung 4.16: TEM- Vergrößerung der amorphen Struktur einer nicht dotierten a-C:H-Schicht (links) sowie eines siliziumdotierten Films mit Abbildung des Wolframcarbiduntergrunds (rechts; beide  $U_B = 200$  kV).

dies anhand der unterschiedlichen Orientierungen der Körner festzumachen ist. Die variierende Ausrichtung der Cluster stimmt gut mit dem zuvor festgestellten Säulenwachstum überein. Es bildet sich keine homogene metallische Schicht aus, sondern metallische Säulen, die zum Teil durch Hohlräume unterbrochen sind.

Einen weiteren Einblick in die Struktur der amorphen Kohlenstoffschichten bietet die Ermittlung ihrer Hybridisierung. Die Bestimmung des Energieverlusts der Elektronen im Transmissionselektronenmikroskop ermöglicht neben einer Charakterisierung der Zusammensetzung eine erste Abschätzung des  $sp^2/sp^3$ -Verhältnisses der untersuchten DLC-Schichten.

Bereits ein Vergleich mit Referenzspektren [AK83] zeigt eine gute Übereinstimmung des in Abb. 4.17 dargestellten Spektrums mit denen typischer amorpher Kohlenstofffilme. Eine Dotierung mit bis zu 2 at.% Stickstoff oder Silizium äußert sich jedoch auch hier nicht in einer signifikanten Änderung der ermittelten Spektren. Weder sind die charakteristischen Energieverlustkanten bei 401,6 eV (N) und 1839 eV (Si) zu detektieren, noch ist eine eindeutige Variation des Kohlenstoffspektrums feststellbar. Dies ist vorrangig begründet in dem sehr geringen prozentualen Anteil der Dotierungselemente, aber auch im Messfehler, der sowohl zu einem Energieshift als auch zu einer Intensitätsvariation führt.

Um die Hybridisierung zu ermitteln, wird die Methode nach [PKB<sup>+</sup>00, WE96] verwendet, deren Prinzip darin besteht, die Fläche der Peaks, die dem Übergang  $1s \rightarrow \pi^*$  entspricht, zu ermitteln und diese mit einem Standard zu vergleichen. Als Standard wird ein Grafit-Spektrum

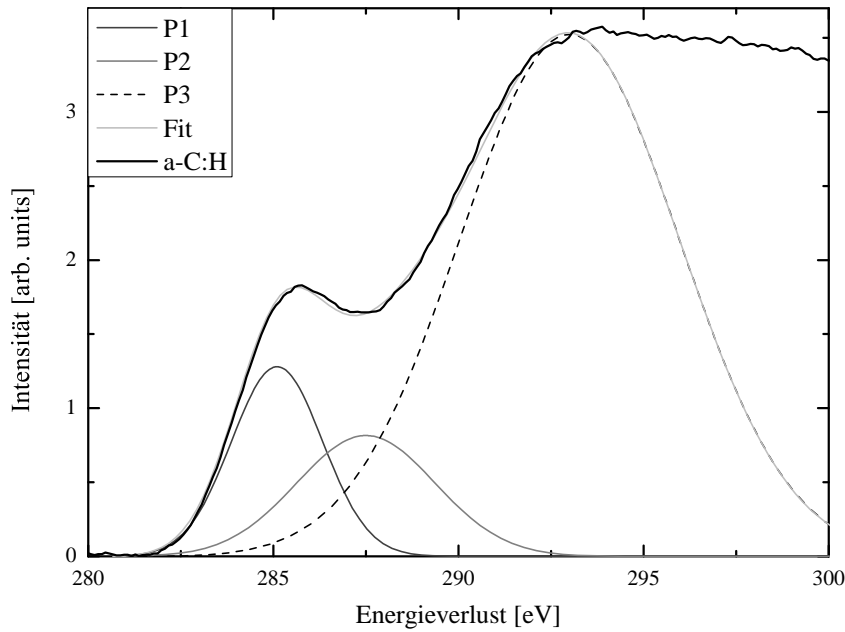


Abbildung 4.17: Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Energie im Elektronen- Energieverlustspektrum der undotierten DLC- Schicht mit Kurvenanpassung bei Verwendung dreier Gaußkurven.

verwendet, von dem eine vollständige  $sp^2$ -Hybridisierung angenommen wird. Stark vereinfacht können dem Übergang von  $1s$  nach  $\pi^*$  die beiden Gaußkurven  $P_1$  und  $P_2$  mit den Maxima bei 285 und 287 eV zugeordnet werden. Der Übergang  $1s \rightarrow \sigma^*$  stimmt mit der dritten Gaußkurve in Abb. 4.17 mit  $P_{3\max} = 292$  eV überein. [PKB<sup>+</sup>00, TL04]

Das Verhältnis der Flächen unter den Kurven  $R = A(P_1 + P_2)/A(P_1 + P_2 + P_3)$  entspricht im Mittel aus allen Messungen  $R = 0,226 \pm 0,043$  und führt so mit Hilfe von [TL04] zu einer Abschätzung des  $sp^3$ -Gehalts von etwa  $(30 \pm 10) \%$ . In dieser Arbeit konnte daneben mit Hilfe der Energieverlustspektren keine Abhängigkeit der Hybridisierung vom Stickstoff- oder Siliziumanteil festgestellt werden. Die hohe Toleranz im ermittelten  $sp^3$ -Anteil ist zum einen zurückzuführen auf die Variation im Verhältnis  $R$ , zum anderen der Tatsache geschuldet, dass eine Vielzahl von weiteren Peaks im Fit vernachlässigt wird [TL04]. Dennoch wird anhand der Abschätzung eine Einordnung der DLC- Filme möglich. Darüber hinaus kann mit Hilfe dieser Methode vermutet werden, dass eine Dotierung der amorphen Kohlenstoffsichten von bis zu 2 at.% nur eine sehr geringe Änderung der Hybridisierung nach sich zieht, wie dies auch von Wan und Egerton [WE96] gefunden wurde.

Eine zweite Methode, die Hybridisierung der vorliegenden DLC- Schichten zu bestimmen, liefert die Ramanspektroskopie. Anhand dieser Messung kann nicht direkt auf das  $sp^2/sp^3$ -

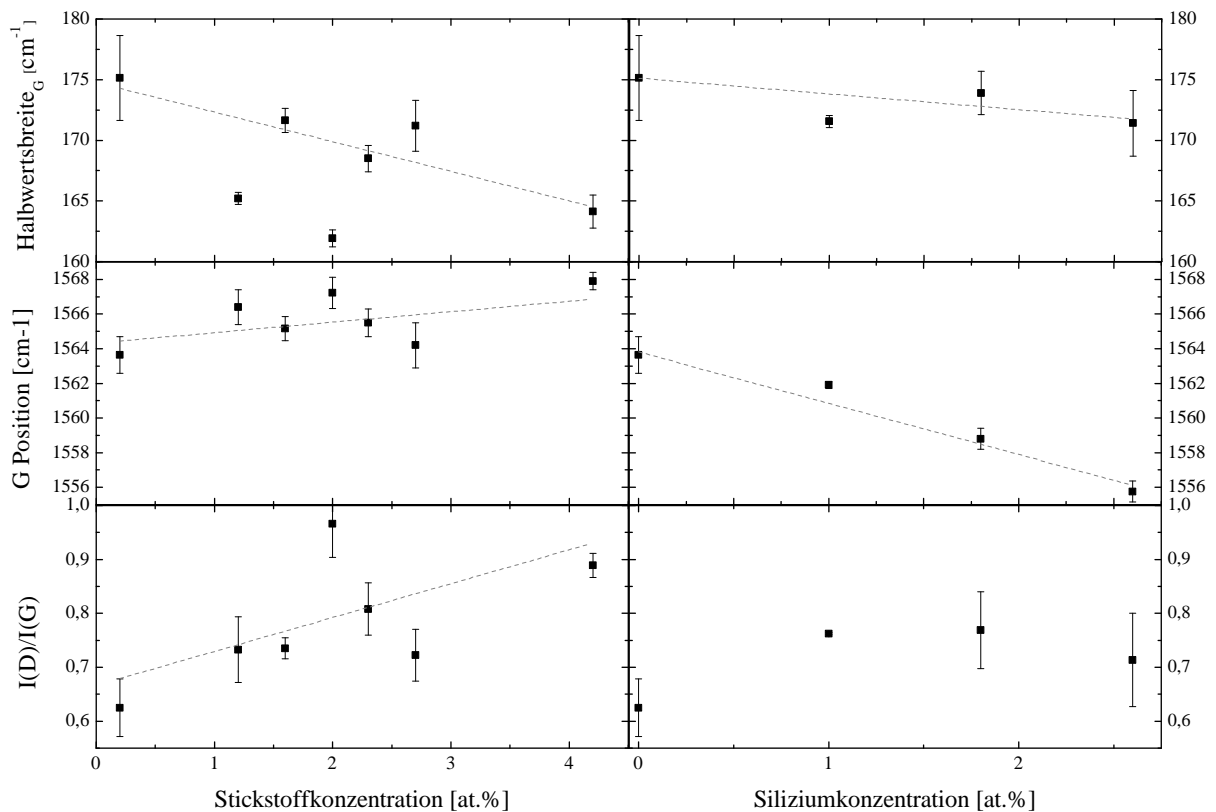


Abbildung 4.18: Halbwertsbreite und Position des G-Peaks sowie Verhältnis der Intensität beider Gaußkurven im Ramanspektrum über der Konzentration von Stickstoff und Silizium in amorpher Kohlenstoffschicht.

Verhältnis geschlossen werden, jedoch erlaubt der Vergleich mit Literaturdaten eine Abschätzung.

In Abbildung 4.18 ist jeweils die Halbwertsbreite des G-Peaks, dessen Position (Maximum) und das Verhältnis der Flächen unter dem D- und G-Peak über der Stickstoffkonzentration (links) oder dem Siliziumanteil (rechts) der Schichten aufgetragen. Zur verbesserten Übersichtlichkeit sind die Ordinaten gleich skaliert und Trendlinien angezeigt. Im Vergleich der unterschiedlichen Dotierungen ist ein abweichender Verlauf der Messwerte festzustellen, weswegen diese zunächst getrennt betrachtet werden.

Mit steigender Stickstoffkonzentration in der DLC-Schicht ist eine Abnahme der Halbwertsbreite bei gleichzeitiger Zunahme der G-Peak-Position und Erhöhung des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses zu registrieren. Die Reduktion der Halbwertsbreite, welche sensitiv auf die strukturelle Ordnung reagiert [FR00], deutet auf eine Abnahme der Defekte in den Clustern hin. Während die strukturelle Ordnung leicht erhöht wird, wird der innere Stress der amorphen Kohlenstoffschicht mit zunehmendem Stickstoffanteil reduziert. Sowohl die Zunahme der G-Peak-Position,



als auch des Intensitätsverhältnisses weist auf eine Verringerung des  $sp^3$ -Gehalts hin, wie dies z.B. auch von Rodil et al. und Lin et al. [LWW<sup>+</sup>04, RFRM01] festgestellt wird. Hier zeigt sich, dass Stickstoff eine Tendenz zum Clustering besitzt, wodurch die Anzahl aromatischer Ringe im Verhältnis zur Anzahl olefiner Ketten ansteigt und somit eine  $sp^2$ -Hybridisierung begünstigt wird.

In Abhängigkeit der Siliziumkonzentration bleibt die Halbwertsbreite konstant oder weist eine leichte Abnahme auf. Dies kann anhand des Experiments nicht eindeutig belegt werden. So verläuft die Defektdichte im Material gleichermaßen konstant bis hin zu einem geringen Rückgang. Ebenso unspezifisch stellt sich die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses dar. Hier könnte von einer geringfügigen Abnahme des  $sp^3$ -Gehalts bei Siliziumdotierung ausgegangen werden. Dies wird jedoch von der deutlichen Verringerung der G-Peak-Position mit anwachsendem Siliziumgehalt widerlegt. Da Silizium nur  $sp^3$ -Bindungen eingeht, wird ein Anstieg der  $sp^3$ -Hybridisierung erwartet [Fer08].

Für eine Abschätzung des  $sp^3$ -Gehalts eignen sich z.B. die Ergebnisse von Ferrari und Robertson [FR00]. Zu beachten ist dabei, dass bei Anregung mit unterschiedlicher Photonenenergie eine Dispersion des G-Peaks auftritt [FR01]. Diese bewirkt beim Übergang von  $\lambda = 488 \text{ nm}$  (diese Arbeit) auf  $514 \text{ nm}$  (Ferrari und Robertson) einen linearen Shift um etwa  $5 \text{ bis } 10 \text{ cm}^{-1}$ , welcher in der Abschätzung zu berücksichtigen ist. Die undotierte amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht besteht demnach zu etwa  $(35 \pm 10) \%$  aus  $sp^3$ -gebundenem Kohlenstoff. Die untersuchte Schicht mit einem maximalen Stickstoffgehalt weist einen etwas verringerten  $sp^3$ -Anteil mit etwa  $(30 \pm 10) \%$  auf, wohingegen der Anteil bei Siliziumdotierung leicht über  $35 \%$  liegt.

Anhand der Ergebnisse der Raman-Untersuchung wird deutlich, dass die Dotierung mit unterschiedlichen Elementen einen Einfluss auf die Struktur der betrachteten DLC-Schichten hat. Eine Dotierung mit Stickstoff kann innere Spannungen in der Schicht leicht reduzieren und führt gleichzeitig zu einer Vergrößerung der  $sp^2$ -Cluster. Das Beifügen von Silizium dagegen äußert sich in einem schwachen Anstieg der  $sp^3$ -Hybridisierung der analysierten amorphen Kohlenwasserstoffschichten. Die Abschätzung des Verhältnisses von  $sp^2$  zu  $sp^3$  ergibt etwa ein Verhältnis von  $7 : 3$  und entspricht damit dem typischer DLC-Filme.

Zusammenfassend zeigt sich mittels der elektronenmikroskopischen Untersuchungen ein säulenförmiges Wachstum der metallischen Zwischenschichten auf dem inhomogenen Substrat. Dieses äußert sich sowohl in den Topografieaufnahmen (REM) als auch in der Ermittlung der atomaren Struktur (TEM). Die auf dem optimierten Untergrund aufgebrachte DLC-Schicht weist eine homogene amorphe Struktur mit einem charakteristischen Oberflächenprofil auf. Sie bildet zum Teil Unregelmäßigkeiten des Untergrunds ab, zeigt aber in der optischen Un-

tersuchung keine Abhängigkeit der Struktur vom geringen Anteil an Fremdatomen. In der Auswertung der Hybridisierung ergeben die beiden angewandten Methoden einen  $sp^3$ -Anteil der Schichten im Bereich zwischen etwa 30 und 35 %. Die Ergebnisse stimmen gut überein, obwohl in der Analyse der EELS-Spektren keine signifikante Abhängigkeit der Hybridisierung von der Dotierung, wie in der Raman-Untersuchung, festgestellt werden konnte. Dies ist zum einen begründet in der Unsicherheit der Messwerte, zum anderen in der sehr geringen systematischen Änderung der Hybridisierung mit der Konzentration der Dotierungselemente. Die Abschätzung liefert eine maximale Änderung der Hybridisierung um etwa 5 % bei den hier eingesetzten Konzentrationen von Stickstoff und Silizium. Um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der strukturellen Änderung und dem Dotationsgehalt zu ermitteln, ist der Einsatz zusätzlicher, höherer Konzentrationen nötig, welcher sich für die in dieser Arbeit angestrebte tribologische Optimierung nicht als zielführend erwiesen hat.

### 4.2.3 Mechanische Eigenschaften

Im Bereich der mechanischen Schichtcharakterisierung werden neben Dicke und Rauheit der DLC-Schichten auch deren Härte und Elastizitätsmodul ermittelt. Weiter wird die Anhaftung der Funktionsschicht am Untergrund in Kombination mit einer ersten Verschleißbetrachtung überprüft.

Ein Vergleich der Schichtdicke der bereits in Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2 betrachteten Schichten ist in Abbildung 4.19 in Abhängigkeit von der Konzentration der Dotierungselemente dargestellt. Die Dauer des Beschichtungsprozesses wurde für alle Schichten konstant gehalten ( $t = 80 \text{ min}$ ), weswegen die Wachstumsrate direkt proportional zur angegebenen Dicke ist. Sowohl bei Zugabe von Stickstoff als auch von HMDS steigt die Schichtdicke in ähnlichem Maße an. Auch eine Auftragung der Wachstumsrate gegen das Flussverhältnis  $r = x/(C_2H_2 + x)$  (mit  $x = N_2$  oder HMDS) ändert den festgestellten Zusammenhang nicht. Dieser Anstieg beruht auf mehreren Einflussfaktoren. Zunächst kann eine Änderung der Temperatur bei Herstellung der variierenden Schichten ausgeschlossen werden, da diese am Messfühler nur eine sehr geringe Schwankung ( $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ ) aufweist. Dagegen steigen Kammerdruck und Bias-Strom, welche Anlagentechnisch nicht gezielt regelbar sind, mit der Zugabe von Stickstoff oder HMDS in der industriellen Beschichtungskammer an. Beide Parameter können sich positiv auf die Depositionsrate auswirken. Die Erhöhung des Bias-Stroms bei gleichbleibender Spannung ( $\Delta I_{\text{max}} = 0,5 \text{ A}$ ) führt zu einem Anstieg der eingekoppelten Leistung, welche die Abscheiderate beeinflusst. Ebenso bedingt ein angehobener Kammerdruck, der bei Stickstoffzugabe einen Anstieg von  $p = 0,6 \text{ Pa}$  auf etwa  $0,8 \text{ Pa}$  und bei Siliziumdotierung auf maximal  $p = 0,7 \text{ Pa}$

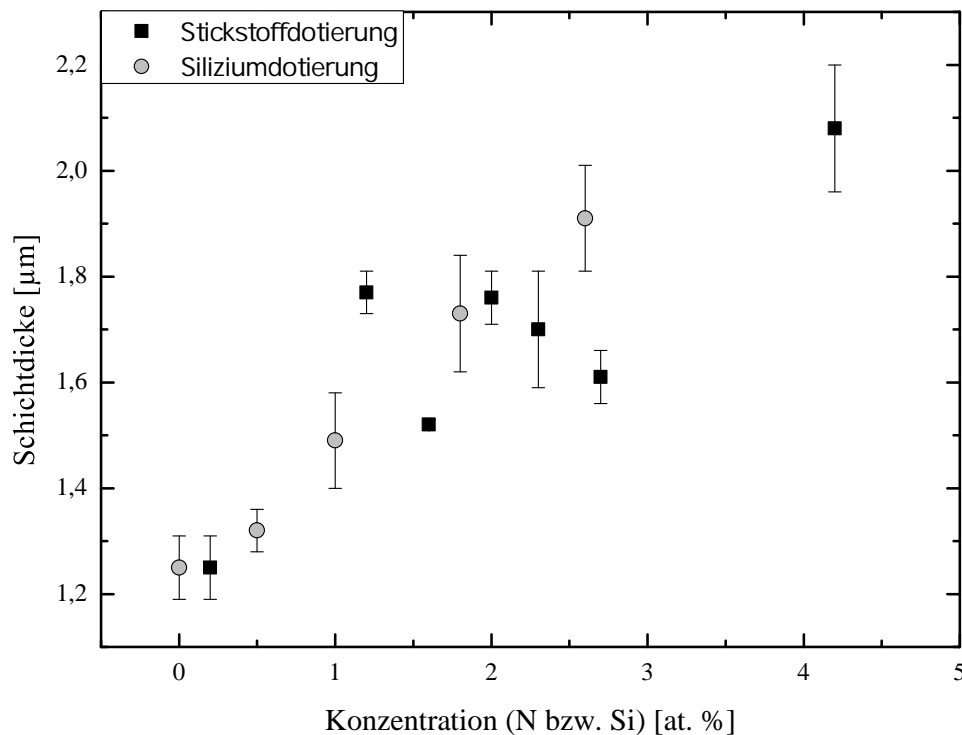


Abbildung 4.19: Schichtdicke amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit von der Konzentration der Dotierungselemente.

bewirkt, eine höhere Impactrate und kann damit ein höheres Schichtwachstum fördern (vgl. z.B. [Lüt01]).

Die in Abschnitt 3.1.1 genannten Stahlsubstrate wurden vor der Beschichtung poliert, um den Einfluss der Rauheit auf die Schichteigenschaften zu reduzieren. Die Zylinder weisen somit eine Rauheit von etwa  $R_a = 0,01 \mu\text{m}$  und  $R_{pk} = 0,02 \mu\text{m}$  auf. Durch die Beschichtung werden die Rauheitswerte etwa verdoppelt auf  $R_a = 0,02 \mu\text{m}$  und  $R_{pk} = 0,04 \mu\text{m}$ , falls keine Dotierung vorliegt. Dies kann teilweise auf die zuvor untersuchte Oberflächenstruktur der DLC-Schicht zurückgeführt werden. Da der Poliervorgang ein statistischer Prozess ist, können sich die Substrate jedoch bereits vor der Beschichtung geringfügig unterscheiden. Daneben führt eine Schwankung der Messung bei den sehr glatten Proben zu einem Fehler der Messwerte von zum Teil bis zu 100 %, weswegen eine abgesicherte Aussage schwer möglich ist. Die Rauheitskennwerte zeigen bei höherer Dotierung einen tendenziellen Rückgang, der jedoch im Rahmen des Messfehlers liegt. Daher wird von einer nahezu konstanten Rauheit ausgegangen, die im Mittel  $R_a = (0,017 \pm 0,007) \mu\text{m}$  und  $R_{pk} = (0,030 \pm 0,006) \mu\text{m}$  beträgt. Auch die weiteren ermittelten Rauheitswerte geben keine signifikante Abhängigkeit von der Dotierung wieder, mit Ausnahme der Gesamthöhe des Profils  $R_t$ . Dieses steigt mit zunehmender Silizium-



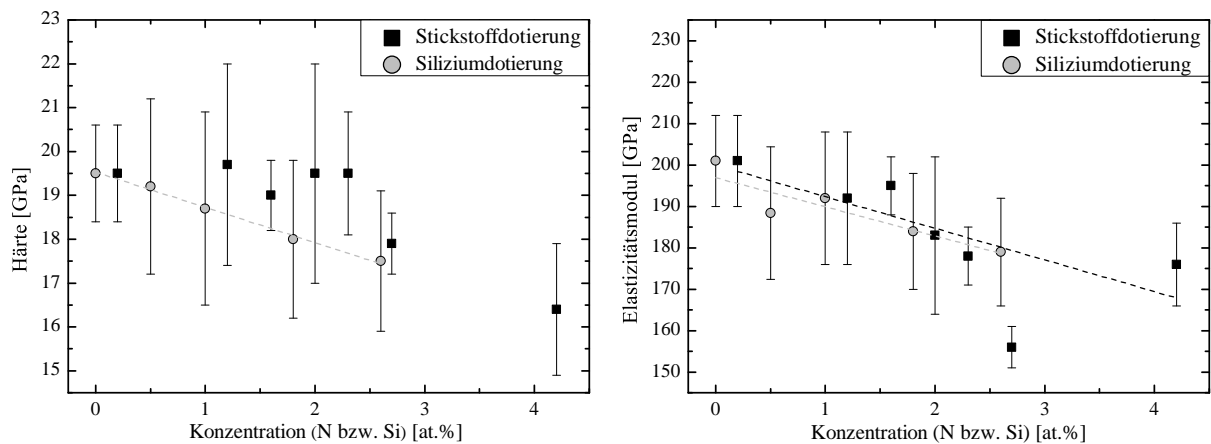


Abbildung 4.20: Härte und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von Stickstoff- und Siliziumkonzentration in amorphen DLC-Schichten.

dotierung an, was auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden kann. Da sich neben der Dotierung z.B. der Kammerdruck und die Bias-Spannung bzw. der Bias-Strom auf die Oberflächenrauheit auswirken [PBC01], kann eine weitere Analyse beispielsweise mit Hilfe von AFM- (Atomic Force Microscope) Untersuchungen vorgenommen werden, um aussagekräftige Abhängigkeiten zu ermitteln.

Die in Abbildung 4.20 dargestellten Härte- und Elastizitätsmodulwerte zeigen eine Abnahme mit zunehmender Dotierung. Wird zunächst die Härte betrachtet, so ist bei einer Siliziumdotierung eine Verringerung von etwa 19,5 auf 17,5 GPa bei maximalem Siliziumgehalt festzustellen. Dies scheint zunächst widersprüchlich, da eine Erhöhung des  $sp^3$ -Gehalts vorliegt. Durch die Absättigung der  $sp^3$ -Bindungen mit zusätzlichem gebundenem Wasserstoff wird jedoch der innere Stress der Schichten und damit die Härte reduziert [PZL<sup>+</sup>02]. Daneben steigt die Zahl an Si – C- und Si – Si-Bindungen mit zunehmendem Siliziumgehalt an, welche schwächer gebunden sind als C – C-Bindungen. So wird zum einen durch den erhöhten Wasserstoffgehalt und zum anderen durch vermehrte Siliziumbindungen die Netzwerkstruktur etwas geschwächt und die Härte verringert.

Wird die amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht mit Stickstoff dotiert, bleibt die Härte zunächst auf einem konstanten Niveau zwischen etwa 19 und 20 GPa und fällt erst ab einer Konzentration größer als 2,3 at.% ab. Dies ist auf zwei sich entgegenwirkende Effekte zurückzuführen. Einerseits steigt der  $sp^2$ -Anteil der Schichten, was eine Abnahme der Härte bewirken kann [Rob92]. Andererseits nimmt der Wasserstoffgehalt durch die Verdrängung durch den zusätzlich eingebrachten Stickstoff geringfügig ab (Abschnitt 4.2.1), wodurch ein stabileres Netzwerk ausgebildet wird und dies damit höhere Härtewerte erwarten lässt. Somit kann

eine gegenseitige Kompensation eine gleichbleibende Härte verursachen. Erst hin zu höheren Konzentrationen scheint der Einfluss der Hybridisierung bei den betrachteten Schichten zu überwiegen.

Deutlicher ausgeprägt ist die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Dotierungsgrad. Die Reduktion der Bindungs- und Netzwerksteifigkeit ermöglicht sowohl bei Dotierung mit Stickstoff als auch mit Silizium eine Reduktion innerer Spannungen [DYN<sup>+</sup>00, WPH98], wodurch die Elastizität der DLC- Schichten erhöht wird.

Da Härte und Elastizitätsmodul sehr unterschiedliche Eigenschaften des Materials wiedergeben [LQMM08], ist es nicht zwingend erforderlich, dass das  $H/E$ - Verhältnis konstant bleibt. Dieses liegt im Mittel der untersuchten Schichten bei  $H/E = 0,1005 \pm 0,007$  und entspricht damit, ebenso wie die einzelnen Härte und Elastizitätsmodulwerte, dem Verhältnis charakteristischer amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten [FDE08]. Zusätzlich wirken sich die Rauheit und vor allem Filmdicke auf die beiden betrachteten Größen aus (z.B. [LWW<sup>+</sup>04]). Ein Einfluss letzterer kann in dieser Arbeit nicht ausgeschlossen werden, da die Schichtdicke wie zuvor gesehen nicht konstant gehalten wird. Um den so entstehenden Fehler bewerten zu können, ist eine Analyse der Schichten bei variierendem Stickstoff- oder Siliziumgehalt, aber gleichbleibender Dicke, nötig.

Anhand zweier destruktiver Methoden kann eine Analyse der Schichthaftung vorgenommen werden. Diese beinhaltet gleichzeitig Härte, Elastizität, Bruchverhalten und Sprödigkeit der untersuchten Schichtsysteme, welche sich jeweils im Verschleißbild äußern. Somit wird eine Systemgröße bestimmt, die eine vergleichende Bewertung der Schichten erlaubt.

Eine Auswahl, der mittels eines Ritztests in mehreren Durchläufen erhaltenen Verschleißspuren ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Eine Übersichtsaufnahme und drei Vergrößerungen bei unterschiedlicher Dotierung geben einen Überblick über mögliche Verschleißbilder. Diese entstehen bei zweimaligem zyklischen Belasten der Probenoberfläche mit einer Last von  $F_N = 40 \text{ N}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 10 \text{ mm/min}$ . Bei allen untersuchten Schichten entstehen sehr ähnliche Ausbrüche, bedingt durch die abwechselnd induzierten Druck- und Zugspannungen bei Belastung. Bereits bei erstmaliger Lastaufbringung wird dabei eine Vorzugsrichtung des Verschleißbildes vorgegeben. Die Ausbrüche sind in der Spur konzentriert, ragen aber auch darüber in den nicht belasteten Bereich hinaus.

Die siliziumdotierten DLC- Schichten (ab 1,8 at.% Si) zeigen, im Gegensatz zu den nicht dotierten oder stickstoffhaltigen Schichten, ein unregelmäßiges Verschleißbild über die Länge der Ritzspur. Dies kann auf eine ungleichmäßige Verteilung von Silizium- Clustern und eine inhomogene Schicht hindeuten. Daneben fällt der Verschleiß mit zunehmendem Siliziumgehalt größer aus. Es entstehen häufiger Risse, verbunden mit einem großflächigen Abtrag von Parti-

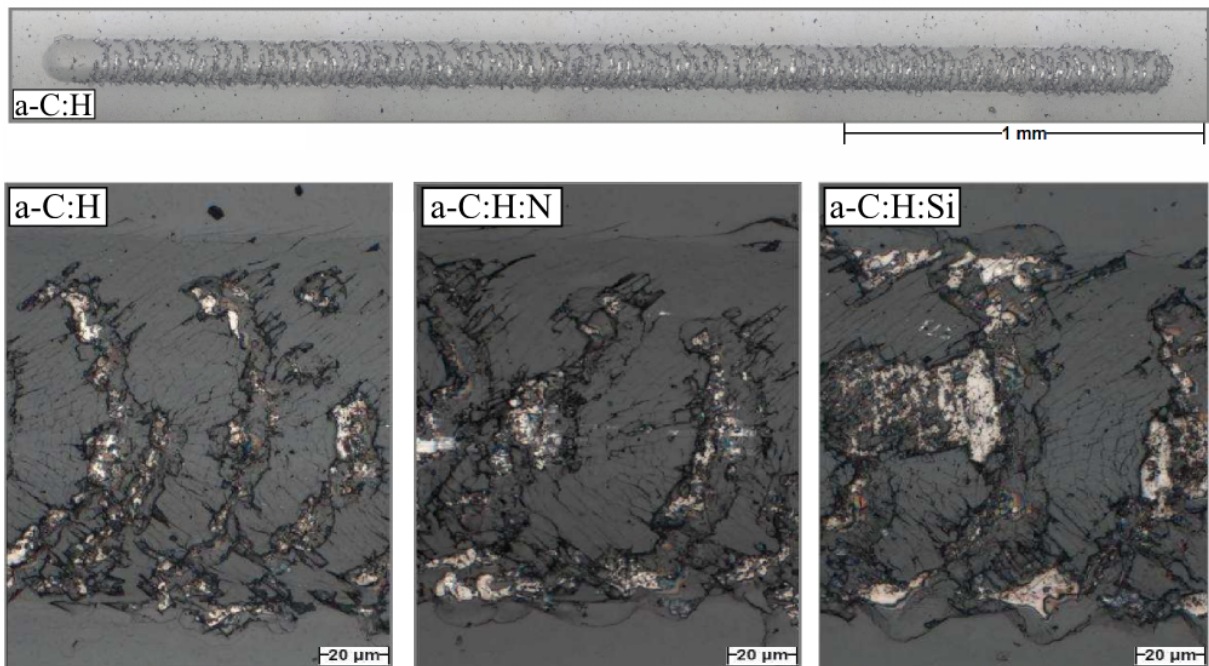


Abbildung 4.21: Übersichtsaufnahme einer Ritzspur der undotierten DLC-Schicht (oben) und Vergleich von Vergrößerungen, derselben Spur sowie einer Scratchspur in einer DLC-Schicht mit 2,7 at.% N und 2,6 at.% Si (unten von links nach rechts), bei erstmaliger Belastung von links nach rechts.

keln. Eine Stickstoffdotierung dagegen beeinträchtigt das Verschleißverhalten nur geringfügig. Somit wirkt sich unter dieser spezifischen Belastung eine Dotierung mit Stickstoff wenig auf die Widerstandsfähigkeit der Beschichtung aus, während eine Siliziumdotierung diese negativ beeinflusst.

Die qualitative Auswertung der Schadbilder ermöglicht eine erste Einschätzung der Schichtcharakteristika unter Belastung. Daneben ist es aber auch möglich, eine quantitative Bewertung vorzunehmen. In Abbildung 4.22 ist der prozentuale Anteil an Fehlstellen in der Ritzspur, die bis zur Wolframcarbidsschicht reichen, über der Dotierung und der Schichtdicke aufgetragen. Dabei fällt auf, dass sich in beiden Grafiken ein sehr ähnliches Bild ergibt. Da die Schichtdicke wie zuvor genannt mit der Dotierung ansteigt, ist die Ursache des erhöhten Verschleißes nicht eindeutig auf das eine oder andere rückführbar. Vor allem bei steigendem Siliziumgehalt scheint, bedingt durch die Siliziumkonzentration oder die wachsende Schichtdicke, ein direkter Zusammenhang des Verschleißes mit dem Si-Anteil vorzuliegen. Da jedoch die kritische Last bei zunehmender Schichtdicke zunimmt [HLX04], sollte der Verschleiß bei gleichbleibender Last mit ansteigender Schichtdicke abnehmen. Dieses Verhalten ist hier nicht vorzufinden, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass der erhöhte Fehlstellenanteil vorrangig auf

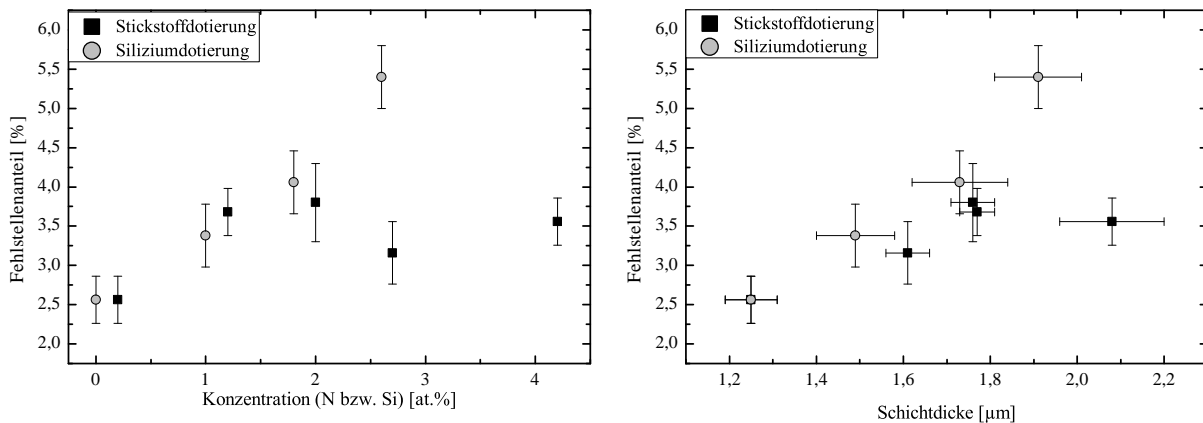


Abbildung 4.22: Quantitative Bewertung des Fehlstellenanteils beim Scratchtest über der Konzentration von Stickstoff oder Silizium und der erzielten Schichtdicke.

die Siliziumdotierung zurückzuführen ist. Bei Stickstoffdotierung nimmt der Verschleiß ebenfalls zu, erreicht aber auch bei hoher Konzentration von über 4 at.% und gleichzeitig höherer Schichtdicke nicht den Fehlstellenanteil, der bei Siliziumdotierung festzustellen ist.

Somit wird deutlich, dass schon ein kleiner Anteil an Fremdatomen in der DLC-Schicht das Verschleißverhalten stark mitbestimmt, auch wenn hier zusätzliche Einflussfaktoren nicht ausgeschlossen werden können. Unter den betrachteten Schichten weist die nicht dotierte Schicht im Scratchtest den geringsten Verschleiß auf. Obwohl Stickstoff und Silizium innere Spannungen reduzieren, erhöhen sie die Anzahl und Größe der beobachteten Ausbrüche im direkten Vergleich zu dieser. Daneben scheint aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren wie Härte, Brüchigkeit oder Elastizität der Schichten ein direkter Rückschluss auf die Adhäsion anhand dieses Tests nicht möglich, weswegen er vorrangig zum qualitativen Vergleich verwendet werden kann.

Das zweite Testverfahren zur Bestimmung der Adhäsion der Schichtsysteme stellt die Rockwell-Eindringprüfung dar. Die Ermittlung der Haftfestigkeit nach [VDI92] ergibt für alle untersuchten Schichten eine gute bis befriedigende Haftung zwischen den Haftklassen *HF2* und *HF3*. Wird daneben eine Bewertung der mittleren Länge der Verschleißspuren sowie der Abstand der Ausbrüche vorgenommen, so werden die in Abb. 4.23 dargestellten Zusammenhänge erhalten. Trotz großer mittlerer Schwankungen der Messwerte kann eine Abhängigkeit der Länge der Verschleißspuren, die senkrecht zum Rockwell-Eindruck entstehen, von der Dotierung festgestellt werden. Die Ausdehnung steigt ebenso mit der Härte der Schicht an. Die Abstände zwischen den Ausbrüchen weisen dagegen keine Regelmäßigkeit auf. Tendenziell nehmen sie bei größerer Härte der Schichten etwas zu. Anhand dieses Tests ist keine Unterscheidung der mit unterschiedlichen Elementen dotierten Schichten möglich, weswegen von einer ähnlichen Haftung und einem vergleichbaren Bruchverhalten ausgegangen werden könnte. Da bei diesem

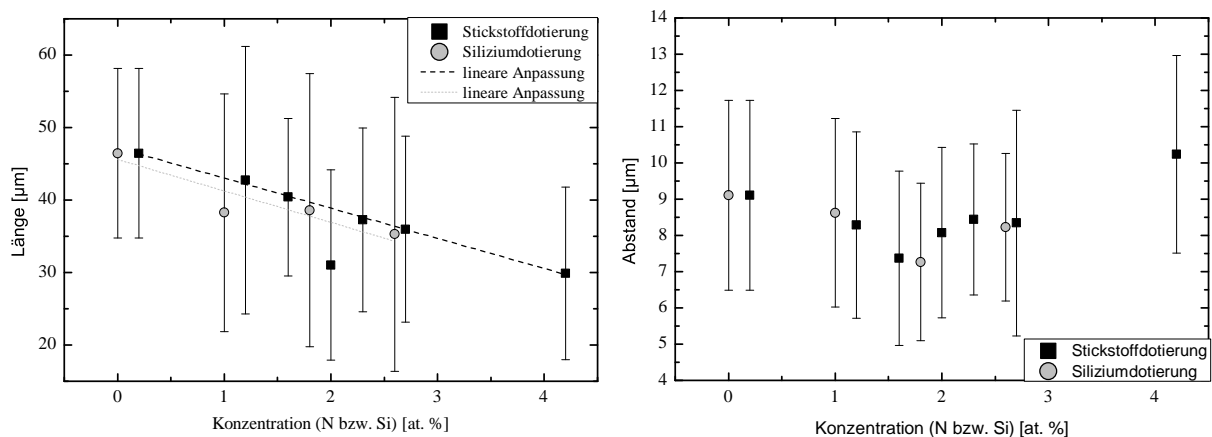


Abbildung 4.23: Geometrische Eigenschaften des bei einer Rockwell-Eindringprüfung entstehenden Schadbildes aufgetragen über der Konzentration von Stickstoff oder Silizium.

Messverfahren jedoch wiederum der Einfluss der unterschiedlich dicken DLC-Schichten nicht beurteilt werden kann, ist mit Hilfe der vorangehenden Untersuchungen eher eine direkte Abhängigkeit von der Schichtdicke zu vermuten, welche nach Abb. 4.19 ebenso abhängig vom Anteil an Stickstoff oder Silizium ansteigt.

Die mechanische Charakterisierung zeigt damit unterschiedliche Einflussfaktoren zum einen auf die Eigenschaften der Schichten, zum anderen aber auch auf die mechanischen Testverfahren auf. Da mit der Dotierung die Schichtdicke bei gleichbleibenden äußeren Prozessparametern anwächst, wird die Bewertung der einzelnen Messergebnisse erschwert. Dennoch ist es möglich, Unterschiede bei variierenden Dotierungselementen und deren Konzentration herauszustellen. So scheint die Härte der Schichten beispielsweise mit einer Siliziumdotierung abzunehmen, während sie bei gemäßigttem Stickstoffanteil zunächst konstant bleibt. Der Elastizitätsmodul dagegen nimmt mit zunehmender Konzentration beider Elemente oder zunehmender Schichtdicke ab. Anhand des Scratch-Verfahrens wird vor allem der negative Einfluss einer Siliziumdotierung im direkten Vergleich zur Stickstoffdotierung deutlich, wohingegen die Rockwell-Eindringprüfung nur die Abhängigkeit von der Schichtdicke wiederzugeben scheint. Insgesamt kann vor allem ein positiver Einfluss einer Dotierung mit Stickstoff auf die mechanischen Eigenschaften vermutet werden.

Die Charakterisierung der Schichteigenschaften erlaubt eine umfangreiche Bewertung und Einordnung der mittels PACVD auf metallischem Untergrund abgeschiedenen DLC-Schichten. Die mit Hilfe gleichbleibender Prozessparameter erzeugten Chrom- und Wolframcarbidzweischichten weisen in allen untersuchten Schichtsystemen eine einheitliche Zusammensetzung

zung mit geringer Kontamination auf. Das Wachstum auf dem Stahluntergrund erfolgt in homogenen Säulen, deren strukturelles Auftreten sowohl in Vergrößerungsaufnahmen als auch in Durchsicht bestätigt wurde. Große Fehlstellen im Stahlsubstrat setzen sich damit in den Haft- und Stützsichten fort. Insgesamt führen die Untersuchungen zu der Annahme, dass die Zusammensetzung und der Aufbau dieser Schichten in allen betrachteten Schichtsystemen vergleichbar ist und sie sich dadurch auch in ihren mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die Funktionsschicht dagegen zeigt aufgrund ihrer Dotierung geringfügig variierende Charakteristika. Untersucht wurden dotierte, amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffsichten, basierend auf einer für die Anwendung optimierten, nicht dotierten Schicht. Die Zusammensetzung der DLC-Schichten ändert sich bei Dotierung mit Stickstoff von bis zu 4,2 at.% sowie einem maximalen Siliziumgehalt von 2,6 at.% schwach. Daneben ziehen die Modifikationen keine signifikante Änderung der homogenen, amorphen Struktur nach sich, wie dies anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Reflexion und Transmission deutlich wurde. Resultierend aus Untersuchungen des Energieverlusts von Elektronen und Photonen wird die Hybridisierung durch die gewählten Dotierungselemente nur in geringem Umfang beeinflusst. Im Mittel weisen die betrachteten Schichten einen geringen Wasserstoffgehalt auf, der in der Sekundärionenmassenspektrometrie zu etwa 16 at.% bei einem  $sp^3$ -Anteil von etwa 30 bis 35 % bestimmt wurde. Dies entspricht einer charakteristischen Zusammensetzung und Struktur typischer amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffsichten. Auch die mit Hilfe von destruktiven Methoden erhaltenen mechanischen Eigenschaften liegen in den gängigen Grenzen für diesen Schichttyp. Die Charakteristika verfügen über eine starke Abhängigkeit untereinander, zeigen aber eine gute Vereinbarkeit zu den ermittelten strukturellen Merkmalen. Dabei fällt auf, dass sich Silizium als Dotand zum Teil negativ auf die Homogenität der Schichten auswirken kann und Stickstoff für eine leichte Reduktion innerer Spannungen sorgt. Die schwache Auswirkung der Dotierungselemente ist dabei unter anderem auf deren geringe Konzentration sowie die kleine Massendifferenz zwischen den Elementen, aber auch auf die Messgenauigkeit der einzelnen Analysemethoden zurückzuführen. Da jedoch für die tribologische Anwendung vorrangig die Eigenschaften der undotierten Kohlenwasserstoffsichten von Bedeutung sind, ist die scheinbar marginale Beeinflussung dieser für die angestrebte Optimierung gut geeignet.

### 4.3 Tribologische Charakterisierung

Die zuvor charakterisierten Schichtsysteme werden im Rahmen von Reib- und Verschleißuntersuchungen weiterführend betrachtet, um deren Belastbarkeit im tribologischen Kontakt zu

ermitteln. Zunächst steht eine Abschätzung der variablen Einflussfaktoren bei Verwendung unterschiedlicher Prüfmethoden im Vordergrund, die ebenso eine vergleichende Bewertung dieser erlaubt. Anschließend an eine Beurteilung des Reibverhaltens und Widerstandsvermögens der DLC-Beschichtungen im Labormaßstab werden diese in ihrer Applikation als Schutzschichten für Schlepphebel getestet. Hier kann eine Einschätzung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus unterschiedlichen Versuchsanordnungen vorgenommen werden. Abschließend wird ein Ausblick zum Potential der Optimierung des betrachteten tribologischen Kontakts gegeben.

### 4.3.1 Einflussfaktoren

Ein tribologischer Messwert stellt eine Systemgröße dar, in den, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, sowohl die beiden Körper in Bewegung, der Zwischenstoff, aber auch die Umgebungsbedingungen eingehen. Daneben haben eine Vielzahl an äußeren Parametern einen Einfluss auf die Größe von Reibwert und Verschleiß. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass den angewandten Pressungen, Temperaturen und den Schmierstoffcharakteristika in den analysierten Systemen die größte Bedeutung zukommt. Deren grundlegende Auswirkung auf die tribologischen Eigenschaften wird zunächst beispielhaft anhand einer Variation der Parameter am Tribometer untersucht, um diese mit der Beeinflussung am Komponentenprüfstand zu vergleichen.

Charakteristische Reibwertkurven über der Zeit sind in Abbildung 4.24 a) dargestellt. Diese wurden mit Hilfe des Tribometers (Abschnitt 3.3.1) bei einem gleichbleibendem sinusförmigen Geschwindigkeitsprofil mit einem Durchschnittswert der Gleitgeschwindigkeit von  $v = 0,2 \text{ m/s}$  aufgenommen. Die zurückgelegte Strecke betrug  $s = 1,4 \text{ km}$ , wobei das gleiche Schmiermedium (SAE 0W-30) und eine konstante Temperatur ( $T = 120^\circ\text{C}$ ) eingesetzt wurden. Die genannten Parameter werden nachfolgend verwendet, insofern nicht auf eine Änderung hingewiesen wird. Zu erkennen ist, dass sich der Reibwert mit zunehmender Normalkraft, maximal um etwa 50 % verringert. Vor allem bei höherer aufgebrachter Last ist zu Beginn der Messung ( $t = 300 - 2000 \text{ s}$ ) ein stark ausgeprägtes Einlaufverhalten festzustellen. In diesem Zeitfenster werden erste Rauheitsspitzen abgetragen und die Gegenkörper damit aneinander angepasst. Im weiteren Verlauf ist bei hoher Normalkraft ( $F_N = 100 \text{ N}$  bis  $150 \text{ N}$ ) das Auftreten mehrerer Anstiege im Reibwert festzustellen, welche vorrangig auf abrasiven Verschleiß und Oberflächenzerrüttung hindeuten. Hin zu kleinerer Pressung nimmt der abrasive Verschleiß ab, weswegen ein stabiler Mittelwert des Reibwerts wahrscheinlicher wird.

Wird der Mittelwert des Reibwerts über der Normalkraft aufgetragen, so ergibt sich der in Abbildung 4.24 b) veranschaulichte Zusammenhang. Hier sind jeweils die Reibwerte bei unterschiedlicher Last und einer geringen Temperaturvariation dargestellt. Der Zusammenhang

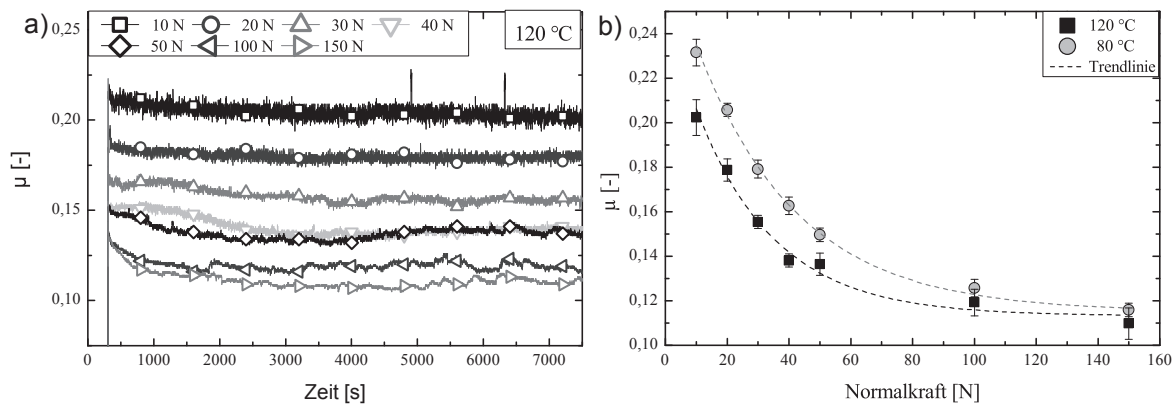


Abbildung 4.24: Darstellung charakteristischer Messkurven, aus Tribometer-Versuchen, in Abhängigkeit der aufgebrachten Normalkraft über der Zeit (a) und Mittelwerte des Reibwerts bei zwei Temperaturen aufgetragen über der Normalkraft (b).

zwischen Reibwert und Normalkraft basiert auf der Definition des Reibwerts (Gl. 2.7), weswegen der Kurvenverlauf dem Erwarteten entspricht. Der Reibwert hängt im einfachsten Fall von der Kontaktfläche, der Scherfestigkeit (Gl. 2.8) sowie der Normalkraft ab. Im Kugel-Fläche-Kontakt ist demnach eine Abhängigkeit des Reibwerts von  $F_N^{-1/3}$  bei konstanten weiteren Faktoren zu finden. Die Abnahme ist etwas verringert, da sich die Scherspannung ebenso mit der Normalkraft und der Temperatur ändert und weitere Einflussfaktoren vernachlässigt werden. Neben der Abhängigkeit der Reibung von der Normalkraft wird ebenso eine Änderung mit der Temperatur beobachtet, welche im weiteren erneut aufgegriffen wird.

Der vermehrte Auftritt abrasiven Verschleißes bei zunehmender Pressung bestätigt sich anhand der Vergrößerungen der zugehörigen Verschleißspuren in der DLC-Schicht (Abb. 4.25). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen machen deutlich, dass bei einer Normalkraft kleiner als 30 N vorrangig adhäsiver Verschleiß vorzufinden ist, der zu einer kaum wahrnehmbaren Verschleißspur nach einer Prüfdauer von zwei Stunden bei  $T = 120\text{ °C}$  führt. Bei ansteigender Kraft nimmt sowohl die Breite der Verschleißspur als auch die Anzahl und Tiefe der erzeugten Riefen zu, welche abrasiven Verschleiß vermuten lassen. Daneben ist ab einer Kraft von 50 N eine Materialermüdung festzustellen. Die Oberflächenzerrüttung, bedingt durch zyklische Be- und Entlastung, äußert sich im Aufbrechen der Schicht und Ausbrüchen teilweise bis zum Grundmaterial. Dabei ist nicht eindeutig zu klären, auf welcher Materialeigenschaft das Versagen beruht. Dies kann entweder auf die DLC-Schicht und deren inhomogene Struktur bzw. Anhaftung am Untergrund oder Mängel an den Haftsichten zurückgeführt werden. Daneben ist auch eine zu große Defektdichte des Substrats möglich, die eine Rissbildung im Untergrund und Fortpflanzung bis zur Funktionsschicht hervorrufen kann. Durch die Ausbrüche erzeugte



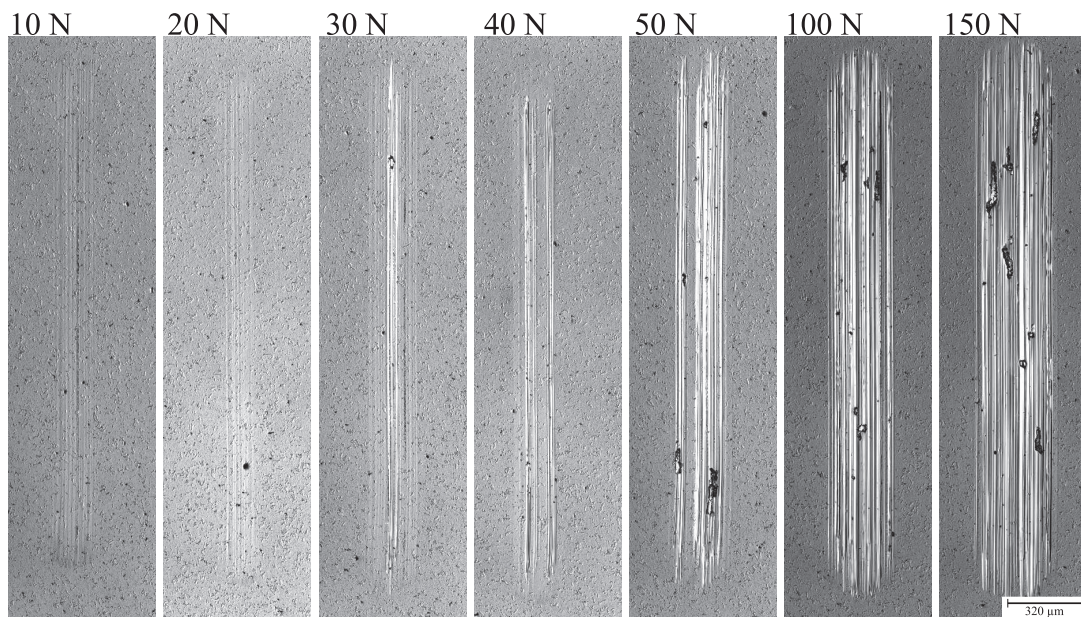


Abbildung 4.25: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Verschleißspuren in DLC-Schicht nach Tribometer-Testlauf bei konstanter Temperatur ( $T = 120\text{ °C}$ ) und variierender Normalkraft.

Verschleißpartikel fungieren als harte Abrasivpartikel und ziehen einen verstärkten Verschleiß der intakten Schicht nach sich. Daneben wirken sie sich auf den Reibwert aus und verursachen in dem Zeitraum zwischen ihrem Auftreten und der Entfernung aus dem Reibkontakt einen Anstieg der Reibung.

Ebenso wie die Pressung wirkt sich die Temperatur im tribologischen Kontakt auf Reibwert und Verschleiß aus. Bereits Abb. 4.24 verdeutlichte, dass eine Zunahme der Temperatur in diesem System zu einer Abnahme des Reibwerts führt. Für eine nähere Betrachtung sind die mittleren Reibwerte bei einer Normalkraft von  $F_N = 150\text{ N}$  und variierender Temperatur in Abbildung 4.26 a) dargestellt. Obwohl der Verschleiß mit zunehmender Temperatur minimal zunimmt, ist eine Abnahme des Reibwerts festzustellen. Über den betrachteten Temperaturbereich tritt bei dieser Last eine Verringerung des Reibwerts um bis zu 20 % auf. Die Änderung fällt gegenüber Lastvariation wesentlich geringer aus und ist vorrangig auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Schmiermittels, welche in Abb. 4.26 b) für die beiden betrachteten Schmiermittel aufgetragen ist, zurückzuführen. Die Temperaturerhöhung resultiert in einer Verringerung der Viskosität des Schmiermediums im Schmierpalt, wodurch die innere Reibung reduziert werden kann.

Die Viskosität beider verwendeter Motoröle nimmt exponentiell mit der Temperatur ab und zeigt wie erwartet einen sehr ähnlichen Verlauf der Varianten. Dies wird im Reibwert wieder-

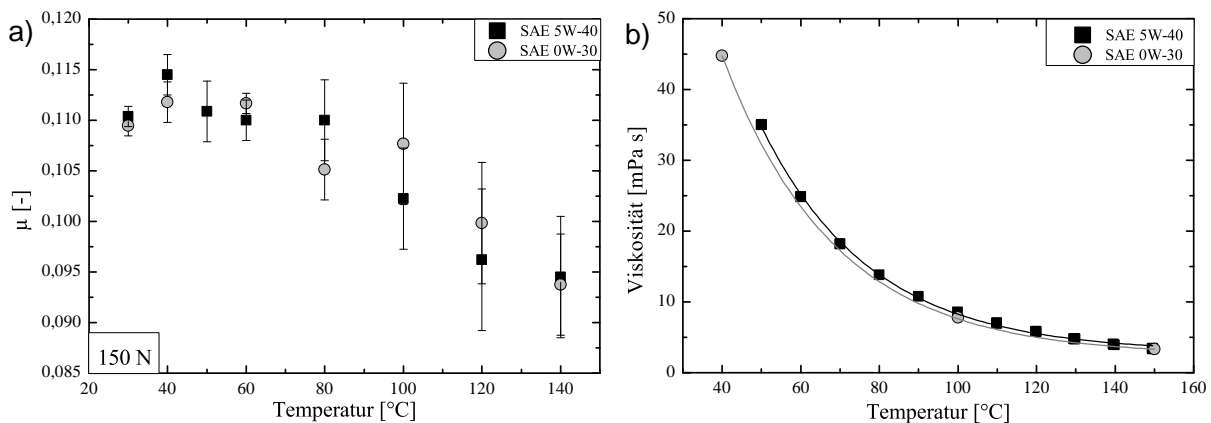


Abbildung 4.26: Temperaturabhängiger Reibwert im DLC-Stahl-Kontakt (a) und Viskosität der verwendeten Motorenöle (b).

gegeben, der im Rahmen der Messgenauigkeit kein abweichendes Verhalten bei Schmiermitteltausch aufweist (vgl. Abb. 4.26 a).

Wenn sich das System aufgrund der angewandten Geschwindigkeit, Kraft und Viskosität im tribologischen Kontakt bereits im Bereich der Flüssigkeitsreibung befindet, erfolgt eine Abnahme des Reibwerts mit sinkender Viskosität. Im Bereich der Festkörper- und Mischreibung sollte anhand der Stribeckkurve der Reibwert in Näherung mit abnehmender Viskosität zunehmen. Da jedoch eine Reduktion der Viskosität ebenso eine geringfügige Verschiebung des Minimums der Stribeckkurve hin zu kleineren Werten bewirken kann, kann der Reibwert auch im Festkörper- und Mischreibungsbereich abgesenkt werden. Dies konnte über temperaturabhängige Messungen in der Tribologiemesszelle für kleine Lasten bestätigt werden, ist jedoch für hohe Pressungen aufgrund der Einschränkung der Maximallast auf  $F_{Nmax} = 30 \text{ N}$  in der Tribologiemesszelle für den untersuchten Bereich nicht nachweisbar. Insgesamt scheint sich die Vermutung zu bestätigen, dass die Reibungsreduktion mit zunehmender Temperatur auf die Minderung der Schmiermittelviskosität zurückzuführen ist.

Das Verschleißbild weist mit steigender Temperatur einen erhöhten Abtrag der DLC-Beschichtung auf. Mit den hier eingesetzten Methoden und angewandten Parametern ist unterhalb einer Temperatur von  $T = 60 \text{ °C}$  im betrachteten Scheibe-Kugel-System kein Verschleiß zu bestimmen. In diesem Temperaturbereich findet dagegen eine vermehrte Ablagerung eines kohlenstoffbasierten Films in der Reibspur statt, dessen Herkunft nicht eindeutig dem Schmiermedium oder der DLC-Schicht zugeordnet werden kann. Ab etwa 60 bis 80 °C ist eine Einglättung durch Abtrag der Rauheitsspitzen in der belasteten Spur zu registrieren. Daneben findet bei Belastung mit  $F_N = 150 \text{ N}$  erst ab einer Temperatur von  $T \geq 120 \text{ °C}$  eine Oberflächenzerrüttung statt, wie sie in Abb. 4.25 bei hoher Last festzustellen ist. Somit scheint das Schmiermedium

die Reibkörper voneinander zu trennen bzw. die kontaktierenden Oberflächen zu entlasten und ermöglicht erst ab einem etwas erhöhten Viskositätsverlust einen Festkörperkontakt, der bei Zunahme zu schädigendem Verschleiß führen kann. Zusätzlich kann sich ebenso eine Degeneration des Schmiermediums negativ auf die Lebensdauer der Beschichtung auswirken. Da im Tribometerkontakt nur eine geringe Menge des Motoröls ohne Durchlauf verwendet wird ( $V = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ) und darüber hinaus die Temperatur im Tribokontakt selbst höher ist als die ursprünglich angelegte, ist eine tribochemische Reaktion möglich, die zum Funktionsverlust des Schmiermittels führen kann.

Somit zeigen Reibwert und Verschleiß im geschmierten DLC- Stahl- Kontakt bei Verwendung einer Scheibe- Kugel- Geometrie eine Abhängigkeit von Normalkraft und Temperatur. Eine Abnahme des Reibwerts mit jeweils zunehmender Variable ist festzustellen, wobei der Einfluss der aufgebrachten Kraft in den betrachteten Grenzen stärker zu Tage tritt, als der der Temperatur. Die unterschiedlichen Schmiermittel weisen trotz verschiedenartiger Klassifizierung ein sehr ähnliches Viskositätsverhalten auf und führen im betrachteten System zu vergleichbaren Reibwerten bei Schmiermitteltausch.

Ein sehr ähnlicher Zusammenhang wird bei Untersuchung des Drehmoments im Komponentenprüfstand gefunden. Dies wird anhand der in Abbildung 4.27 dargestellten Grafik deutlich. Aufgetragen ist das bei unterschiedlichen Temperaturen gemessene Drehmoment über der Rotationsgeschwindigkeit, welches proportional zur Reibleistung ist. Dabei entspricht jeder Wert einer Mittelung des Drehmoments über 2000 Messpunkte. Mit zunehmender Drehzahl nimmt das Drehmoment in einem annähernd exponentiellen Verlauf ab, so dass es ab einer Nockenwellen- Rotationsgeschwindigkeit von etwa 4000 1/min in eine Sättigung übergeht. Bei 2500 1/min wird deutlich, dass in das Drehmoment nicht nur die direkte Reibung im betrachteten Schlepphebel- Schmiermedium- Nockenwellenkontakt eingeht. Bei hoher Temperatur macht sich die unterschiedliche Längendehnung der verschiedenen Metalle und Legierungen im Zylinderkopf bemerkbar. Diese führt im vorliegenden System zur Anregung von Eigenschwingungsfrequenzen des Zylinderkopfs, welche zu einer Überhöhung des Drehmomentsignals führen. Somit wird im Drehmoment das gesamte Messsystem abgebildet. Wird dieses als solches konstant gehalten, beträgt der Messfehler bei Wiederholungsmessung weniger als 1 %.

Ebenso wird anhand von Abb. 4.27 die Temperaturabhängigkeit des Drehmoments offensichtlich. Wie zuvor im Scheibe- Kugel- Kontakt festgestellt, nimmt die Reibung mit zunehmender Temperatur ab. Hier tritt unabhängig von der Drehzahl eine Verringerung auf, wie dies auch mit Hilfe der äquidistanten Abstände im Einschub zu erkennen ist. Die Reibungs- Reduktion ist zum einen auf die Verringerung der Viskosität des verwendeten Motoröls (SAE 5W-40), zum anderen aber auch auf die konstruktive Auslegung aller Motorkomponenten auf optimiertes Ver-

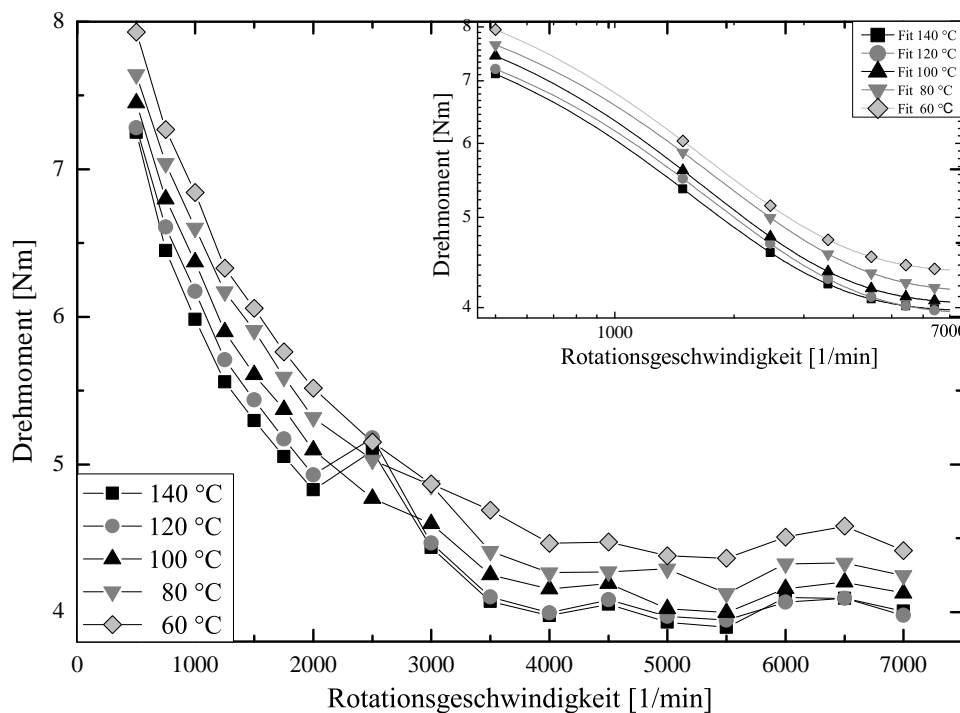


Abbildung 4.27: Temperaturabhängiges Reibmoment im Zylinderkopf über der Nockenwellen-Drehzahl und mathematisch angepasste exponentielle Abhängigkeit im Einschub, zur Verdeutlichung der äquidistanten Abstände in einem weiten Drehzahlbereich.

halten bei erhöhter Temperatur zurückzuführen. Letztere sorgt dafür, dass sich der tribologische Kontakt dauerhaft im Misch- bis Flüssigkeitsreibungsbereich befindet und eine Degeneration des Schmiermediums aufgrund von ständigem Austausch ausgeschlossen wird.

Bei der Analyse des Verschleißes der DLC-Beschichtung auf Schleppebeln ist es nicht immer möglich und sinnvoll, wie bei der Betrachtung des Reibwerts eine Mittelung vorzunehmen. Einige Einflussfaktoren des Systems wirken je nach betrachteter Komponente und Position auf dieser verschiedenartig auf das Verschleißbild ein. Daneben führt das Versagen nur eines Bauteils dazu, dass das gesamte Schichtsystem als nicht geeignet aussortiert wird. Aufgrund der unterschiedlichen Belastungszustände, die über dem Bauteil auftreten, äußert sich der vorherrschende Verschleiß über der Lauffläche des Schleppebels nicht einheitlich. In Abb. 4.28 sind beispielhaft Aufnahmen einer belasteten Oberfläche an variierender Position einer Lauffläche dargestellt. Dabei findet sich häufig an Position 1 die stärkste Beschädigung der Beschichtung, da in diesem Umkehrpunkt der Bewegung die Belastung des Bauteils am höchsten ist. Neben abrasivem Verschleiß tritt auch Oberflächenzerrüttung mit Ausbrüchen der Schicht auf. Vor allem die Oberflächenzerrüttung setzt sich über einen großen Teil der belasteten Fläche bis über

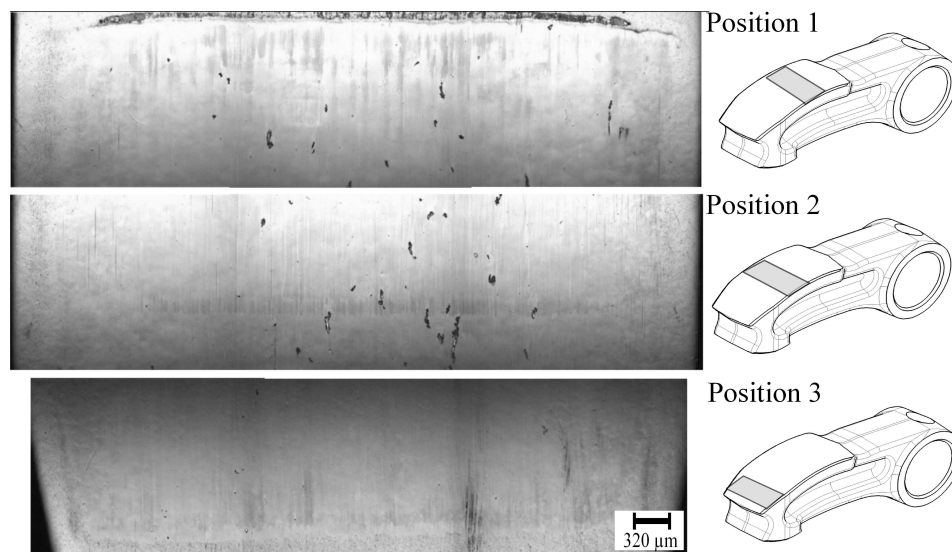


Abbildung 4.28: Verschleißbild der DLC- Beschichtung auf der Lauffläche eines Schleppehebels in Abhängigkeit von der unterschiedlich belasteten Position.

Position 2 fort, während zum zweiten Umkehrpunkt des Bauteils hin (Position 3) eine Abnahme des Verschleißes festzustellen ist. Da aus allen untersuchten Schleppehebeln vorrangig Bauteile mit großem Verschleißvolumen an Pos. 1 versagten, werden die DLC- Beschichtungen anhand dieses am meisten belasteten Bereiches optimiert.

Daneben wirkt sich die Position des Schleppehebels im Zylinderkopf auf das Verschleißverhalten aus. Da die einlassseitigen Komponenten aufgrund der konstruktiven Auslegung höhere Hertzsche Pressungen, Federkräfte der Ventildfedern und größere Auswanderungen am Hebel erfahren, ist deren Belastung im Vergleich zu Schleppehebels der Auslassseite erhöht. Während am auslassseitigen Schleppehebel häufig ein Glätten der Funktionsschicht stattfindet, nimmt die Rauheit der DLC- Beschichtung am Einlass- Schleppehebel durch vermehrten abrasiven Verschleiß bedingt durch Mangelschmierung zu. Somit erfordert die unterschiedliche Belastung sowohl auf dem Bauteil selbst als auch abhängig von der Positionierung im Zylinderkopf, eine Optimierung der DLC- Beschichtung. Die Bewertung wird mit Schwerpunkt auf die am höchsten belasteten Bereiche, welche sich in der Nähe des Umkehrpunktes von einlassseitig verbauten Schleppehebels befinden, durchgeführt.

Insgesamt weist das Reibverhalten, trotz sehr unterschiedlicher Belastungen in den betrachteten Systemen, ähnliche Trends auf. Sowohl im Scheibe- Kugel- System als auch im wesentlich komplexeren Komponentenprüfstand nimmt die Reibung mit zunehmender Belastung und Temperatur ab. Obwohl viele Einflussfaktoren nicht bekannt sind und die Bewegungsform nicht vergleichbar ist, ist mit Einschränkungen ein phänomenologischer Vergleich der Reibungs-

Ergebnisse aus den variierenden Untersuchungsmethoden möglich. Die Unterschiede der Prüfmethoden stellen sich besonders deutlich im Erscheinungsbild des Verschleißes heraus, welches nicht als gemittelte Systemgröße betrachtet werden kann. Dabei fällt auf, dass der Verschleiß der DLC-beschichteten Schlepphebel im Gegensatz zu den im Tribometer untersuchten Scheiben, keine Symmetrie aufzeigt. Aufgrund der Geometrie und der unterschiedlichen Belastung der Schlepphebel im Einsatz entstehen exponierte Lagen, die durch erhöhten Verschleiß auffallen. Auf diese ist in der Schichtoptimierung die größte Aufmerksamkeit zu legen. Daneben ist zusätzlich eine statistische Absicherung, auch bedingt durch die variierende technische Oberfläche der Bauteile, zu empfehlen. Zusammenfassend kann eine tribologische Untersuchung im Labormaßstab Trends zur Entwicklung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten vorgeben, den Applikationstest jedoch aufgrund seiner Komplexität nicht in vollem Umfang ersetzen.

### 4.3.2 Analyse im Labormaßstab

Die Untersuchung der tribologischen Eigenschaften unter Laborbedingungen erlaubt eine Einordnung der Schichteigenschaften und Abschätzung der Widerstandsfähigkeit der Beschichtungen gegenüber hoher Belastung. In geschmierten tribologischen Systemen wird anhand unterschiedlicher Testbedingungen am Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer Reibwert, Verschleiß und Versagen der zuvor untersuchten Schichtsysteme in Abhängigkeit von ihrer Dotierung ermittelt. Daneben werden der Verschleißkoeffizient im abrasiven Verschleißtest und die Anwendbarkeit der Testmethoden der Tribologiemesszelle beurteilt. Die Abhängigkeit der erhaltenen Ergebnisse von mechanischen und strukturellen Charakteristika werden abschließend vergleichend bewertet.

Die tribologischen Eigenschaften der zuvor untersuchten dotierten DLC-Beschichtungen werden zunächst mit Hilfe zweier Versuchsprogramme am Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer ermittelt. Diese haben sich anhand einer Vielzahl von Voruntersuchungen und Vergleichen mit den Ergebnissen des Komponentenprüfstandes als geeignet erwiesen, um eine bewertende Betrachtung der Eigenschaften unter Belastung vorzunehmen. Sie dienen sowohl zur vergleichenden Bewertung von Reibwerten als auch zur Beurteilung des Verschleißverhaltens. Beide Prüfmethoden verwenden eine konstante Temperatur von  $T = 120^{\circ}\text{C}$ , welche durch die Öltemperatur im Zylinderkopf vorgegeben ist. Wie in Abbildung 4.29 dargestellt, wird die Belastung während des Prüflaufs, bei gleichbleibender Bewegungsform und Geschwindigkeit, variiert.

Der erste Stufentest (Abb. 4.29 a) dient vorrangig der Ermittlung der Reibung im System. Die Last im Schnelltest wird beginnend bei 25 N in drei äquidistanten Schritten auf eine Nor-

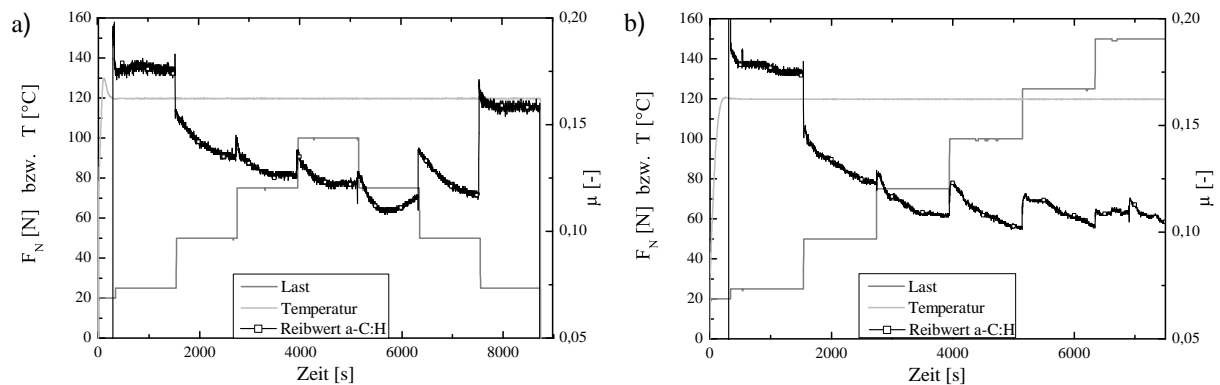


Abbildung 4.29: Prüfparameter zweier verwendeter Messprogramme am SRV-Tribometer mit Beispiel-Reibkurve zur Bestimmung der Reibung (a) und der Maximallast (b).

malkraft von  $F_N = 100$  N gesteigert und im Anschluss ebenso wieder verringert. Dabei wird jede Normalkraftstufe über die Dauer von 20 min ( $s = 240$  m) gehalten. Die Maximalkraft, welche für alle untersuchten Schichtsysteme identisch ist, wird so gewählt, dass kein vollständiges Schichtversagen einer optimierten Beschichtung auftritt. Damit ist zum einen eine Ermittlung der Reibung in Abhängigkeit von der angelegten Kraft, zum anderen aber auch die Bestimmung des Einlaufverhaltens amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten möglich.

Der zweite Stufentest (Abb. 4.29 b) stellt einen Versagenstest dar, mit welchem die Last bestimmt wird, die nötig ist, um starken Verschleiß durch Abrasion oder Oberflächenzerrüttung zu verursachen. Wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, äußert sich in der Reibwertkurve durch einen spontanen Anstieg des Reibwerts, der sich erst über mehrere Zyklen wieder dem ursprünglichen Reibwert annähert. Im Versagenstest wird die Last in gleichmäßigen Schritten ausgehend von  $F_N = 25$  N angehoben, bis sich eine Schädigung der Schicht im Reibwert äußert. So kann neben der Normalkraft, die zum Schichtversagen führt, auch die Zeit des Versagens aufgeklärt werden.

Die unterschiedlich dotierten amorphen Kohlenstoffschichten werden zunächst nach Dotierungselement getrennt betrachtet. Der anhand des ersten Stufentests bestimmte, mittlere Reibwert unterschiedlicher siliziumdotierter DLC-Schichten ist in Abb. 4.30 a) über der angewandten Kraft aufgetragen. Zunächst wird deutlich, dass die Reibwerte aller beschichteter Substrate unter denen des Referenz-Stahlsubstrates liegen. Weiter nimmt die Reibung nicht durch alle Silizium-Konzentrationen in der Schicht geringere Werte an, als diese von der undotierten Schicht vorgegeben werden. Das angenäherte Niveau der nicht dotierten DLC-Schicht ist dabei zur verbesserten Übersichtlichkeit durch eine Trendlinie in der Grafik wiedergegeben. Eine geringe Siliziumdotierung liefert in dem durchgeführten Test nur eine kleine Änderung des Reibwerts. Im Rahmen der Messgenauigkeit hat eine Dotierung mit 1,0 at.% Silizium keinen

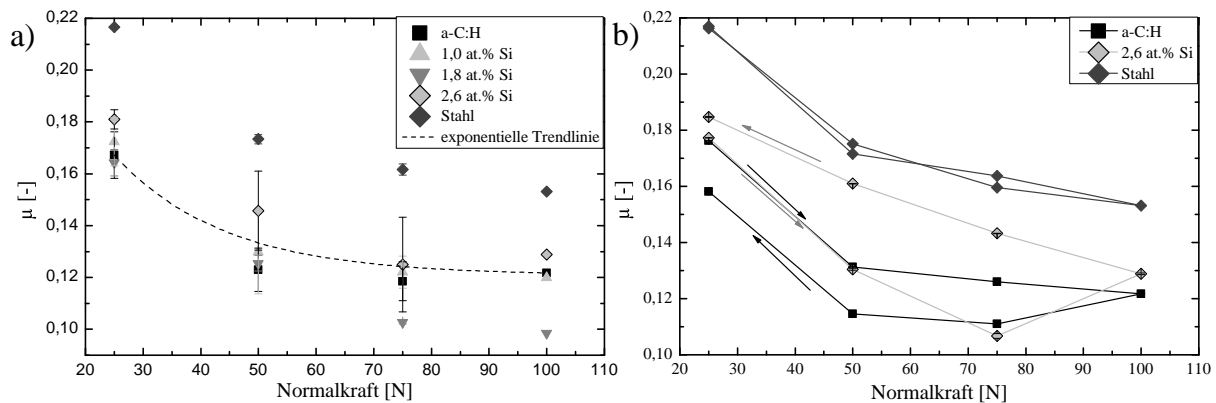


Abbildung 4.30: Mittlere Reibwerte aus Stufentest bei unterschiedlichem Siliziumgehalt über der aufgetragenen Normalkraft (a) und Hysterese des Reibwerts über der Normalkraft (b).

Einfluss auf den Reibwert, während eine Verdoppelung des Siliziumgehalts eine leichte Reduktion hervorruft. Vor allem bei der Schicht mit dem höchsten Siliziumanteil ist jedoch ein Anstieg des Reibwerts im Vergleich zur undotierten Schicht festzustellen.

Im gemittelten Reibwert werden diverse tribologische Eigenschaften der Schichten vernachlässigt, weswegen eine nähere Betrachtung des Zustandekommens lohnenswert scheint. Hierfür sind in Abb. 4.30 b) die einzelnen Reibwerte jeweils einer Messung für die nicht dotierte und mit 2,6 at.% dotierte Schicht sowie das Stahlsubstrat abgebildet. In den Reibwertverläufen der beiden DLC-Beschichtungen ist im Gegensatz zum Stahlsubstrat eine Hysterese zu finden. Die Pfeile im Diagramm zeigen dabei die zeitliche Abfolge der Messwerte an, wodurch schnell deutlich wird, dass diese einen entgegengesetzten Verlauf beschreiben. Bei der nicht dotierten Schicht ist im Stufentest eine Verringerung des Reibwerts bei erneutem Anwenden der gleichen Belastung nach durchlaufener Maximalbelastung festzustellen. Diese Verringerung deutet auf eine Reduktion der Rauheitsspitzen und Glättung der Beschichtung während der ersten Hälfte des Testlaufs hin, welche sich positiv auf den Reibwert auswirkt [CH10]. Im Unterschied dazu ist bei Siliziumdotierung eine Verschlechterung der Reibeigenschaften im zunehmenden Zeitverlauf zu beobachten. Mit hoher Wahrscheinlichkeit beruht dieses Verhalten auf einem vermehrten Verschleiß der siliziumdotierten DLC-Schichten. Abrieb und Abrasivpartikel, ausgelöst durch Abrasion und Oberflächenzerrüttung, erhöhen wie zuvor beobachtet den Reibwert (Abschnitt 4.3.1), können aber auch zur Vergrößerung der Oberflächenrauheit führen, welche wiederum einen Anstieg der Reibung begünstigt. Das Ausbleiben der Hysterese im geschmierten Stahl-Stahl-Kontakt ist vermutlich vorrangig der metallischen Bindungen geschuldet. Hier führt eine teilweise Verschiebung einzelner Atome nicht unmittelbar zur Zerstörung der metal-



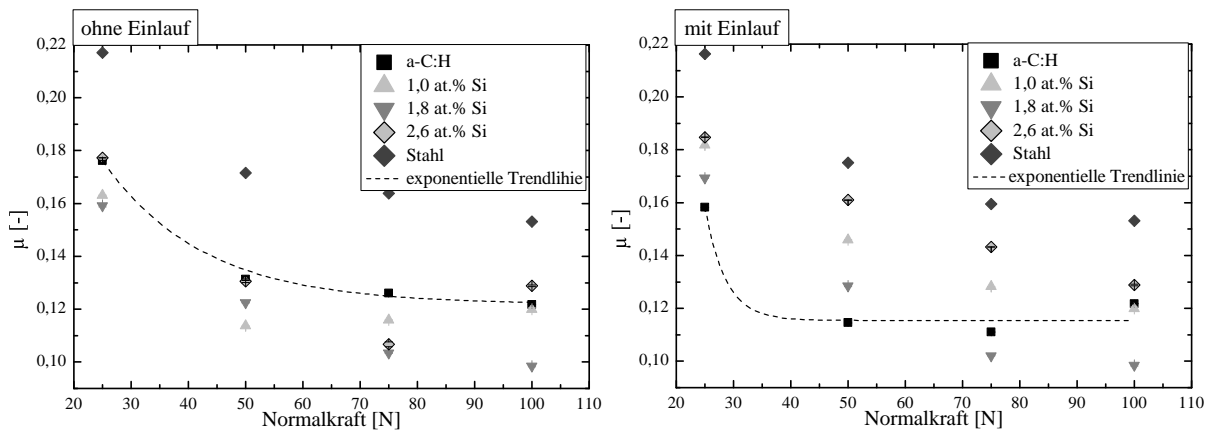


Abbildung 4.31: Reibwerte siliziumdotierter DLC- Beschichtungen über der Normalkraft ohne und mit Einlauf.

lischen Struktur und kann somit in weiten Bereichen, bedingt durch die Volumenbetrachtung, ausgeglichen werden. Ebenso ist nicht auszuschließen, dass die sehr ähnlichen Charakteristika der beiden kontaktierenden Körper sich positiv auf die Konstanz des Reibwerts auswirkt.

Werden die Reibwerte aller DLC- Beschichtungen mit Siliziumanteil isoliert nach ihrer zeitlichen Abfolge betrachtet, so zeigt sich, dass die Dotierung eine Reduktion der Reibung bei einem ersten Durchlauf des Belastungsprofils ermöglicht (Abb. 4.31 a). Kleine Dotierungen bis etwa 2 at.% Silizium reduzieren den Reibwert um maximal 20 %. Der zunehmende Verschleiß kehrt dieses Verhalten jedoch bei erneuter Anwendung der Lastrampe um, wie dies in Abbildung 4.31 b) zu erkennen ist. Hier wird ebenso deutlich, dass sich der Reibwert der DLC- Beschichtung der nicht beschichteten Referenz annähert, was darauf schließen lässt, dass der DLC- Stahl- Kontakt dem des Stahl- Stahl- Kontaktes ähnlich wird.

Eine Betrachtung der Verschleißbilder (Abb. 4.32) bestätigt dieses Verhalten. Mit zunehmendem Siliziumgehalt tritt ein vergrößerter Verschleiß auf. Dabei wird nicht nur die Verschleißspur breiter, sondern auch die Tiefe der Spur erhöht. In der Mitte der Verschleißspur der undotierten a-C:H- Schicht sind abrasive Riefen auszumachen, welche die Beschichtung nicht weitgehend schädigen. Ein sehr ähnliches Verschleißbild, mit etwas vergrößerter Breite, zeigt die Beschichtung mit der kleinsten untersuchten Siliziumdotierung. Sowohl die Dotierung mit 1,8 als auch mit 2,6 at.% Silizium weisen jedoch größere Ausbrüche der Schicht auf. Die mittels Oberflächenzerrüttung ausgelösten Partikel fungieren im weiteren als harte Verschleißpartikel im Reibkontakt, wodurch eine zusätzliche Schädigung der Funktionsschicht entsteht.

Die Reduktion des Reibwerts bei Dotierung von DLC- Beschichtungen mit Silizium wurde unter variierenden tribologischen Bedingungen von unterschiedlichen Gruppen gefunden (z.B. [OA91, WPH98, MSW08]). Allen ist jedoch gemeinsam, dass sowohl eine hohe Siliziumkon-

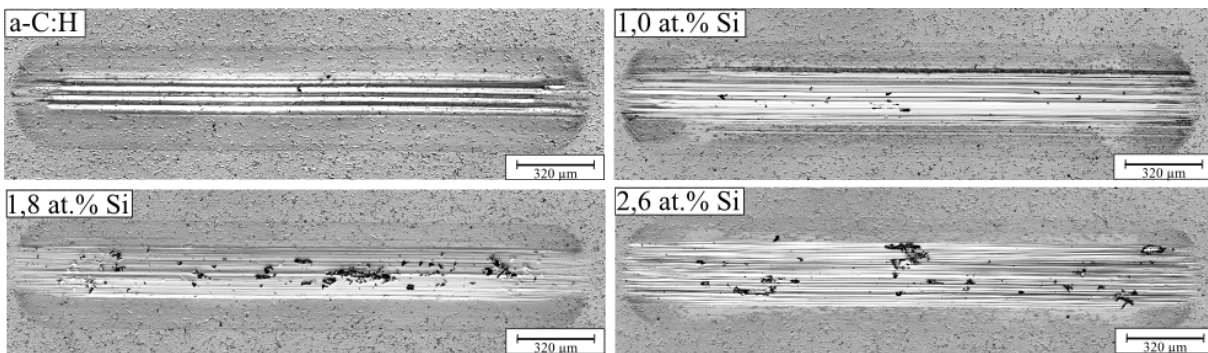


Abbildung 4.32: Verschleißbilder amorpher Kohlenstoffschichten ohne und mit Siliziumgehalt nach Stufentest.

zentration oder zu hohe Pressung zu schwerwiegendem Schichtversagen führt. Die Schwächung des amorphen Netzwerks zieht damit nicht nur einen Härteverlust und steigenden Verschleiß nach sich, sondern bedingt dadurch auch eine Erhöhung des Reibwerts. Damit scheint selbst die geringste betrachtete Dotierung trotz des Reibwertvorteils für die in dieser Arbeit geforderten Bedingungen keinen signifikanten Vorteil hervorzubringen.

Bei Dotierung der wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten mit Stickstoff ist anhand des ersten Stufentests bei allen Normalkraftvariationen und Stickstoffdotierungen eine Abnahme des Reibwerts festzustellen (vgl. Abb. 4.33 a). Dieses Verhalten wird, anders als bei Siliziumdotierung, begünstigt durch die zusätzliche Verringerung der Reibung nach dem Einlauf des tribologischen Systems. Ebenso wie bei der undotierten Schicht verläuft die Hysterese, bedingt durch ein Einglätten und Anpassen der Gegenkörper aneinander, in die gleiche Richtung. Diese ist in Abbildung 4.33 b) dargestellt, wobei mit Hilfe der Pfeile die Abnahme

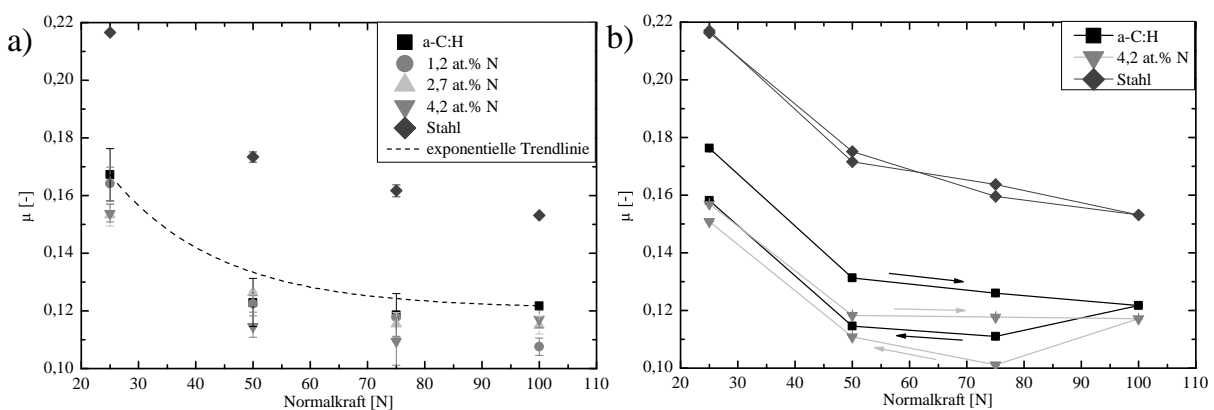


Abbildung 4.33: Darstellung gemittelter Reibwerte in Abhängigkeit von Stickstoffdotierung und Normalkraft (a) sowie beispielhafte Hysterese des Reibwerts über der Normalkraft (b).

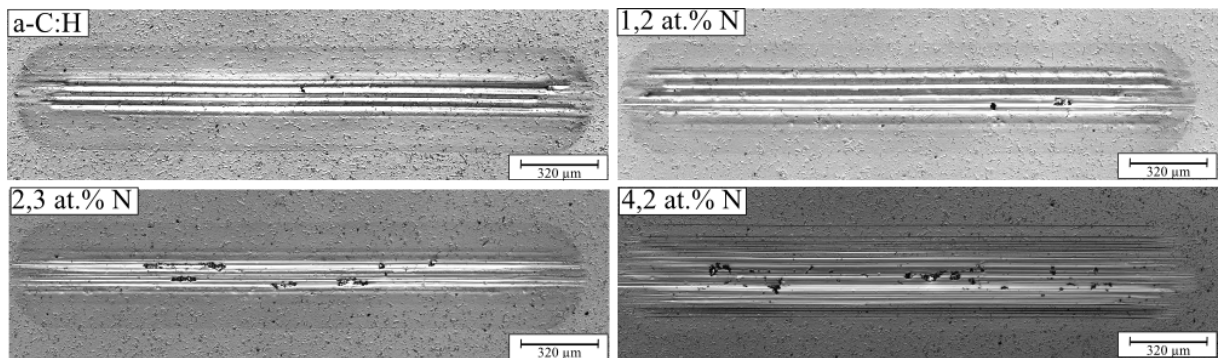


Abbildung 4.34: Verschleiß stickstoffdotierter DLC-Beschichtungen im Vergleich zu undotierter Schicht nach Stufentest im SRV-Tribometer.

des Reibwerts in zeitlicher Abfolge beobachtet werden kann. Die Verringerung der Reibung bei fortgesetztem Einlauf lässt auf einen geringen Verschleiß der stickstoffdotierten Schichten schließen, der ein Entstehen abrasiver Partikel wenig fördert. Insgesamt fällt die Verbesserung des Reibwerts bei Stickstoffdotierung jedoch gering aus. Die kleinste untersuchte Dotierung zeigt keinen messbaren Einfluss auf die Reibung im Vergleich zur nicht dotierten Schicht. Bei höherem Stickstoffanteil findet eine mittlere Reduktion um 7 % statt, die im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikante Optimierung darstellt, aber eine Richtung zur Entwicklung vorgeben kann.

Die Verschleißbilder der DLC-Beschichtung mit variierendem Stickstoffgehalt nach dem Stufentest im Tribometer sind in Abb. 4.34 abgebildet. Anders als bei den siliziumdotierten Schichten, findet hier keine eindeutige, kontinuierliche Zunahme des Verschleißes mit zunehmender Dotierung statt. Die geringste Stickstoffdotierung führt zu einem Verschleißbild, welches mit dem der undotierten Schicht gut vergleichbar ist. Dies ist im Einklang mit den zuvor ermittelten nahezu identischen Reibwerten. In beiden Verschleißbildern sind Riefen auszumachen, die sich in ihrer Ausprägung, Tiefe und Zahl kaum voneinander unterscheiden. Poren in der Spur, wie z.B. bei 1,2 at.% Stickstoff im rechten Bereich der Verschleißspur, wirken sich nicht zwingend negativ auf die Widerstandsfähigkeit der Schicht aus. Die Verdoppelung des Stickstoffanteils bewirkt hier nicht wie erwartet eine Verbreiterung der Spur. Es sind jedoch Schichtausbrüche festzustellen, die in kleinerem Umfang, als bei ähnlicher Siliziumdotierung, auftreten. Die Zahl der Ausbrüche nimmt bei weiterer Erhöhung des Stickstoffanteils zu, ebenso wie die Breite der Spur. Bei allen betrachteten Dotierungen kann jedoch von geringem Verschleiß und einer guten Widerstandsfähigkeit der Schicht ausgegangen werden.

Die Dotierung der untersuchten DLC-Beschichtungen mit Stickstoff lässt damit, trotz einer Reduktion innerer Spannungen, einen geringfügig erhöhten Verschleiß bei gleichbleibendem

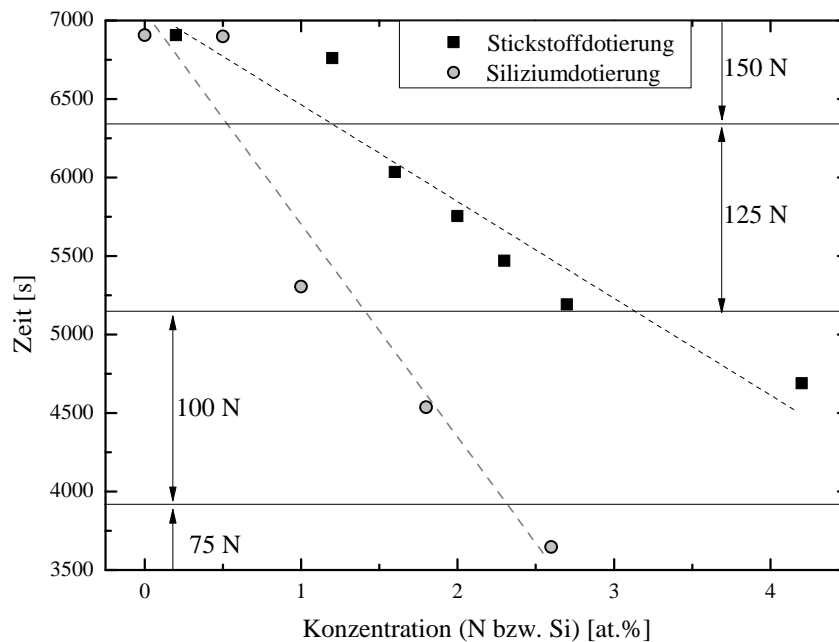


Abbildung 4.35: Auftragung des Zeitpunkts, bei dem im Reibwert des zweiten Stufentests erstes detektierbares Versagen eintritt, über der Konzentration von Stickstoff oder Silizium in der DLC-Schicht. Eingetragen ist zusätzlich der jeweilige angewandte Lastbereich.

bis etwas reduziertem Reibwert vermuten. Auch in der Literatur wird zum Teil ein Anstieg des Verschleißvolumens mit steigendem Stickstoffanteil gefunden, welcher jedoch den Reibwert kaum beeinflusst [Don98, LWW<sup>+</sup>04]. Mitbestimmend hierfür kann unter anderem die Härte und der Elastizitätsmodul, aber auch der strukturelle Aufbau des amorphen Films sein.

Werden die unterschiedlichen Dotierungen vergleichend anhand des Versagenstests beurteilt (Abb. 4.29), so wird die bisher erfolgte Einschätzung des Einflusses variierender Dotierung bestätigt. Die Zeit des Versagens mit zugehöriger Normalkraft ist in Abb. 4.35 über der Stickstoff- bzw. Siliziumkonzentration aufgetragen. Beide Dotierungselemente bewirken eine Abnahme der Widerstandsfähigkeit der amorphen Kohlenstoffschichten gegen Belastung. Die angezeigten Trendlinien verdeutlichen dabei, dass die Siliziumdotierung zu einem schnelleren Schichtversagen, als eine Dotierung mit Stickstoff, führt.

Anhand der angezeigten Normalkraft, mit der die einzelnen Schichten ohne Versagen maximal belastet werden können, erklärt sich zudem die zuvor betrachtete Hysterese des Reibwerts. Die untersuchten siliziumdotierten Schichten weisen abhängig vom Siliziumanteil größtenteils bereits bei einer Normalkraft von  $F_N = 100$  N ein Schichtversagen auf, welches zur Reibwerterhöhung führt. Dagegen bestehen alle stickstoffdotierten Schichten, mit Ausnahme der höchsten

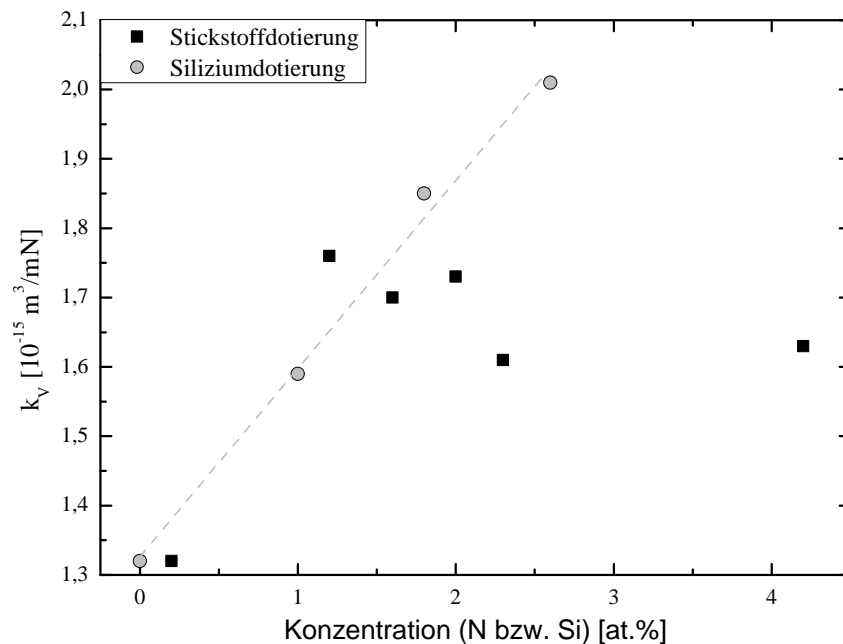


Abbildung 4.36: Anhand des Kalottenschleifverfahrens ermittelte Verschleißkoeffizienten dotierter DLC-Beschichtungen über ihrer Stickstoff- bzw. Siliziumkonzentration.

Konzentration, diese Belastung und ermöglichen somit eine Reduktion der Reibung nach erfolgtem Einlauf.

Die Verschleißkoeffizienten, welche mit Hilfe des Kalottenschleifverfahrens auf den Schlepphebeln bestimmt wurden (Abschnitt 3.2.2), zeigen nicht bei beiden betrachteten Dotierungen eine eindeutige Abhängigkeit vom Anteil an Fremdatomen in der Schicht. Eine Siliziumdotierung führt wie in Abb. 4.36 zu erkennen zu einem angenähert linearen Anstieg des Verschleißkoeffizienten, wohingegen ein zunehmender Stickstoffanteil nicht zu einer Vergrößerung führt. Alle ermittelten Messwerte der Schichten mit Stickstoffdotierung liegen über dem der undotierten Schicht, scheinen jedoch unabhängig von der Konzentration einen nahezu konstanten Wert anzunehmen.

Aufgrund der geringen aufgetragenen Last ( $F_N \approx 1,1 \text{ N}$ ) bei Verwendung dieser Testmethode wirkt sich die Haftung der relativ dicken amorphen Schichten nicht bedeutend auf das Ergebnis aus, weswegen dieser Einfluss hier vernachlässigt werden kann. Auch eine Beschädigung der Schichten durch Oberflächenzerrüttung oder Überbelastung kann somit ausgeschlossen werden.

Das Verschleißverhalten der betrachteten DLC-Schichten ist damit zum größten Teil auf ihre unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften wie Härte oder Elastizitätsmodul zurückzuführen. So nimmt der Verschleißkoeffizient der siliziumdotierten DLC-Beschichtungen linear zur

Härte ab. Der Verschleiß der stickstoffdotierten Schichten dagegen zeigt nicht diesen erwarteten Verlauf. Hier nimmt die Verschleißbeständigkeit bei niedriger Härte, d.h. höherer Stickstoffkonzentration, geringfügig zu. Dies deutet darauf hin, dass neben der Härte weitere Faktoren für die Widerstandsfähigkeit gegen abrasiven Verschleiß mitbestimmend sind. Zum Beispiel beeinflusst auch das Bruchverhalten oder die Vernetzung der amorphen Filme und deren Rauheit den Verschleiß. Für eine verbesserte Vernetzung im Kohlenstoffgitter spricht die bereits per Raman-Analyse ermittelte Abnahme von Defekten und Reduktion innerer Spannungen (Abschnitt 4.2.1), welche zu einer Verringerung des Verschleißkoeffizienten führen können. Als weiterer Einflussfaktor wirkt sich die Luftfeuchtigkeit (etwa 43%) und die Benetzbarkeit der Filme mit der Schleifsuspension aus (vgl. z.B. [RH08]). Wird die Luftfeuchtigkeit konstant gehalten, ist anhand der Messwerte ein Literaturvergleich zur Einteilung der Beschichtungen möglich, eine Bewertung der Schichteigenschaften in ihrer Anwendung scheint dagegen kaum realisierbar. Alle ermittelten Verschleißkoeffizienten stimmen gut mit denen charakteristischer Werte für DLC-Beschichtungen überein [MS03].

Die Untersuchung der variierend dotierten DLC-Beschichtungen in der Tribologiemesszelle ermöglicht keinen signifikanten Einfluss des Fremdelementeanteils auf die unterschiedlichen Reibungsbereiche der Stribeckkurve festzustellen. Die mittlere Abweichung der Messwerte bei höchstem Unterschied des Dotierungsgehalts beträgt etwa 4 % und liegt im Maximum in der Größenordnung des Fehlers bei 10 %. Die geringe Änderung ist vorrangig begründet in den kleinen aufgetragenen Lasten ( $F_{Nmax} = 30 \text{ N}$ ). In diesem Bereich bestimmen vorrangig die Rauheit beider Festkörper sowie die Trennung durch das Schmiermedium die Reibung [CH10]. Ebenso wird bei kleiner Belastung im verwendeten Prüfprogramm kein nennenswerter Verschleiß der DLC-Beschichtungen hervorgerufen, der wie zuvor gesehen mit einer der Haupteinflussfaktoren für die sich ändernde Reibung darstellt.

Zusammengenommen wurde bei Silizium- und Stickstoffdotierung eine variierende Widerstandsfähigkeit der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten gegen Verschleiß ermittelt, welche sich auf das Reibverhalten auswirkt. Die Verschleißresistenz, die anhand unterschiedlicher Prüfmethoden erfasst wurde, kann auf verschiedene strukturelle und mechanische Eigenschaften zurückgeführt werden. Vor allem im Versagenstest wurde jedoch deutlich, dass die dotierten Schichten weniger widerstandsfähig sind als die nicht dotierte Referenz. Eine Siliziumdotierung bietet die Möglichkeit, die Reibung im betrachteten tribologischen System zu reduzieren. Die siliziumdotierten Schichten weisen jedoch bei größerer Last einen erhöhten Verschleiß auf, der mit einem Reibwertanstieg einhergeht. Der große Verschleiß und der damit verbundene strukturelle Schaden ist möglicherweise auf die geringere Härte der Schichten zurückzuführen und hat sich bereits in den Untersuchungen der mechanischen Charakteristika

angedeutet. Daneben kann der hohe Verschleiß aber auch durch eine vermehrte Clusterbildung begünstigt werden, welche zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Siliziums in der amorphen Schicht führt. Für eine Anwendung auf hoch belasteten Motorkomponenten scheint die Dotierung der DLC-Beschichtung somit nicht direkt geeignet zu sein. Das Verschleißverhalten der siliziumdotierten Beschichtung kann jedoch in der Applikation genutzt werden, indem die Beschichtung als dünne Einlauf-Schicht auf einer nicht dotierten härteren DLC-Schicht abgeschieden wird. Durch den erhöhten Verschleiß der siliziumdotierten Schicht werden harte Rauheitsspitzen schnell abgetragen und somit eine glatte Funktionsschicht erzeugt, die unter tribologischer Belastung eine verbesserte Widerstandsfähigkeit bei gleichzeitig geringfügig reduziertem Reibwert ermöglichen kann. Im Vergleich dazu bewirkt eine Dotierung mit Stickstoff nur einen geringen Anstieg des Verschleißvolumens bei gleichzeitiger Reduktion der Reibung. Hier kann keine eindeutige Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt gefunden werden, wie sie bei Siliziumdotierung vorliegt. Zum einen kann dies auf die wenig ausgeprägte Wechselbeziehung der mechanischen Eigenschaften zur Stickstoffkonzentration in der DLC-Schicht zurückgeführt werden, welche bereits strukturelle Schwankungen andeutete. Zum anderen wirkt sich die Art der Bindungen und die Verknüpfungen sowie die Defektdichte im amorphen Festkörper entscheidend auf das Bruchverhalten und die Stabilität der Beschichtung aus. Obwohl der Verschleiß bei Dotierung mit Stickstoff leicht zunimmt, kann dieses System eine Alternative zur nicht dotierten Schicht darstellen, falls das Hauptaugenmerk der Entwicklung auf einer Reibungsreduktion liegt. So kann der Reibungsvorteil abhängig von der Belastung überwiegen. Daneben ist es ebenso möglich, eine stickstoffdotierte Schicht als oberste Lage eines Schichtsystems zu verwenden, die ein gutes Reibverhalten garantiert und zusätzlich durch eine härtere Grundschicht abgesichert ist. Sowohl die silizium- als auch die stickstoffdotierten amorphen Kohlenstoffschichten eignen sich anhand dieser Charakterisierung als Abschluss einer undotierten Schicht, wodurch vor allem ihre Vorteile genutzt werden können, ihre Nachteile jedoch nicht ins Gewicht fallen.

### 4.3.3 Tribologische Anwendung

Ausgehend von der strukturellen, mechanischen und tribologischen Voruntersuchung der dotierten Schichten im Labormaßstab, wird im Folgenden betrachtet, inwiefern die Ergebnisse und Schlussfolgerungen auf die Anwendung als Schlepphebel-Beschichtung übertragbar sind. Zunächst wird die Verschleißbeständigkeit der zuvor analysierten dotierten amorphen Kohlenwasserstoffschichten vergleichend untersucht, welche als Grundvoraussetzung für den Einsatz der Beschichtung in dieser Applikation dient. Im Anschluss wird die zeitliche Entwicklung des Verschleißes und das Reibverhalten leicht modifizierter und optimierter Beschichtungen getes-

tet, sowie abschließend ein Ausblick über den Einfluss einer Gegenkörperbehandlung sowie mögliche weitere Optimierungsparameter gegeben.

Die Dotierung der DLC-Beschichtungen mit Silizium hat sich bereits in den vorhergehenden Untersuchungen, bedingt durch die geringe Verschleißresistenz, als wenig erfolgversprechend für eine Optimierung erwiesen. Dies bestätigt sich anhand der Anwendung des Verschleiß-Belastungsprofils am Aggregateprüfstand (vgl. Abschnitt 3.3.3). Eine Beschichtung gilt darin als für den Einsatz auf Schlepphebeln geeignet, falls sie ohne nennenswertes Versagen die Prüfstandsauer von  $t = 200$  h übersteht. In Abb. 4.37 sind Übersichtsaufnahmen einlassseitiger Schlepphebeloberflächen am Umkehrpunkt sowie charakteristische Verschleißerscheinungen in Vergrößerung dargestellt. Diese mikroskopischen Aufnahmen entstanden jeweils nach Abbruch des Versuchs am Aggregateprüfstand, dessen Zeitpunkt ebenso in der Abbildung angegeben ist. Dabei wurde der Attrappenversuch abgebrochen, nachdem bei den regelmäßigen optischen Kontrollen visuell Verschleiß feststellbar war. Es wird schnell deutlich, dass alle untersuchten Schichten, einschließlich der undotierten Variante, einen erheblichen Verschleiß aufweisen. Dabei fällt auf, dass der Zeitpunkt des Versuchsabbruchs stark schwankt.

Die nicht dotierte Schicht weist bis zu einer Laufzeit von 150 h kaum Verschleiß auf. Hier sind vorrangig Riefen in Laufrichtung (von oben nach unten) durch abrasive Verschleißpartikel im Reibkontakt oder den Gegenkörper festzustellen. Bis zu diesem Zeitpunkt tritt bereits ein Abtrag der Schicht in einer Linie senkrecht zur Laufrichtung auf, welcher sich als weiße Fläche in der Aufnahme in Abb. 4.37 oben äußert. Daneben sind erste Ausbrüche durch Oberflächenzerrüttung, wie in der Vergrößerung dargestellt, vorzufinden, welche die Schichtqualität jedoch nicht mindern, insofern sie zeitlich von konstanter Größe sind. Erst zwischen einer Laufzeit von 150 und 200 h entsteht der auffällige Verschleiß rechts oben, welcher zu einem großflächigen Versagen der Schicht führt und Ausbrüche bis zum Stahlsubstrat nach sich zieht. Aufgrund dieses großen Verschleißes kann die Schicht, trotz Bestehen des vollständigen Prüfprogrammes nicht als geeignet für die Anwendung angesehen werden.

Das Versagen der siliziumdotierten Schichten tritt bereits früh ein. Die Versuche am Aggregateprüfstand mit den unterschiedlichen Schichtsystemen wurden bereits nach 5 bis 30 h abgebrochen, da die Verschleißerscheinungen zu einem Abtrag der gesamten Beschichtung und damit zu einem Funktionsverlust des Bauteils führen können. Dieser kann eine vollständige Schädigung des Zylinderkopfs nach sich ziehen und ist daher zu vermeiden. Vor allem bei kurzen Zeiten ist noch keine Bildung abrasiver Riefen festzustellen (1,0 und 2,6 at.% Si). Hier treten jedoch großflächige Abplatzungen der Schicht auf, die sich zum Teil über die gesamte Lauffläche fortziehen und bis zum Grundmaterial reichen. Da sich dieser Verschleißmechanismus nach kurzer Laufzeit nur an wenigen exponierten Stellen abzeichnet, ist davon auszugehen, dass



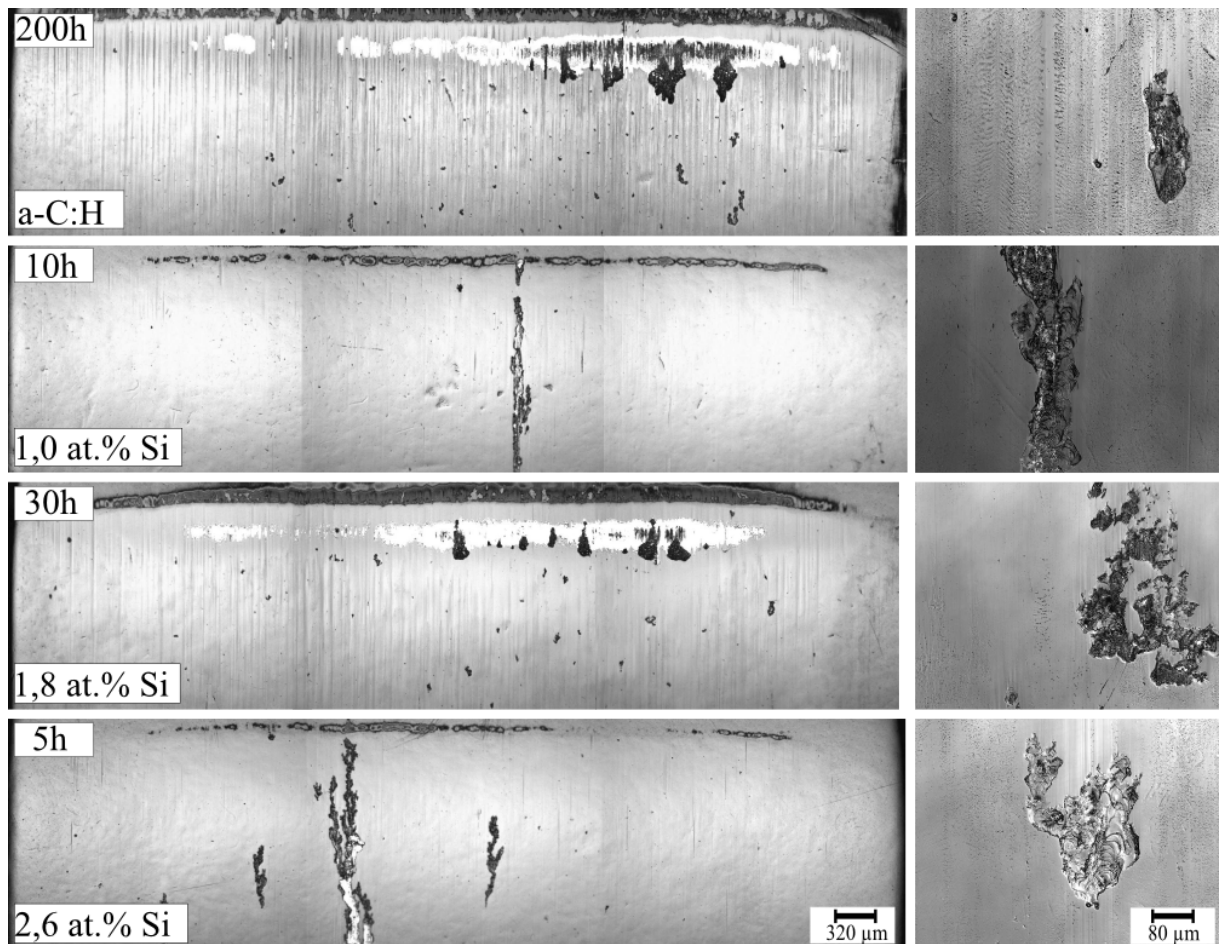


Abbildung 4.37: Verschleißbilder unterschiedlicher siliziumdotierter DLC- Beschichtungen auf Schleppebeln nach Versagenstest am Aggregateprüfstand, mit Angabe des Abbruchzeitpunkts.

dort Defekte im Schichtaufbau vorliegen. Ein Einfluss des Aufbaus der verwendeten Haft- und Stützsichten kann ausgeschlossen werden, da dieser bei allen betrachteten Schichtsystemen konstant gehalten wird. Dabei ist jedoch eine reduzierte Haftung der DLC- Beschichtung am Untergrund in Abhängigkeit vom Dotierungsgehalt möglich. Daneben kann eine mögliche Ursache für das Schichtversagen die bereits vermutete Bildung von Siliziumclustern in der amorphen Schicht sein. Weiter kann auch eine schwankende Härte oder ein ebensolcher Elastizitätsmodul über der jeweiligen Beschichtung angenommen werden.

Tritt das genannte Versagen nicht bereits nach kurzer Zeit auf (1,8 at.% Si), so sind wiederum Schäden durch abrasiven Verschleiß feststellbar und es ist bei dieser siliziumdotierten DLC- Beschichtung ein frühzeitiger Abtrag der Schicht ( $t = 30$  h) an der am höchsten belasteten Position auszumachen. Daneben wird bei der betrachteten Siliziumkonzentration ein großflächiger

Verschleiß bedingt durch Oberflächenzerrüttung sichtbar, der einen Einsatz der Beschichtung in dieser Anwendung ausschließt.

Insgesamt erweist sich eine Dotierung der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten mit Silizium aufgrund der hohen Belastung im Ventiltrieb als nicht geeignet für die Beschichtung der Schlepphebel. Dies wird vor allem deutlich durch die frühe Ausfallzeit am Attrappenprüfstand. Begründet wird die geringe Widerstandsfähigkeit durch die bereits betrachteten Eigenschaften der Schichten, wie deren Härte, Elastizitätsmodul und strukturellen Aufbau. Auch die nicht dotierte Schicht ist als solche nicht qualifiziert für den Einsatz als Funktionsschicht auf Schlepphebeln. Sie stellt sich als den siliziumdotierten Schichten überlegen heraus, fällt jedoch ebenso zum Ende der geforderten Laufzeit aufgrund einer beträchtlichen Schädigung aus.

Im Gegensatz zu den siliziumdotierten Schichten bewirkt eine Dotierung der DLC-Beschichtung mit Stickstoff in diesem tribologischen System eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß. Werden die Oberflächen der Schlepphebel nach einem vollständigen Durchlauf des Prüfprogramms am Attrappenprüfstand zur Ermittlung des Versagens verglichen (Abb. 4.38), so ist eine starke Reduktion des Verschleißes durch die Stickstoffdotierung feststellbar. Sowohl der abrasive Verschleiß in Laufrichtung als auch der Verschleiß an der Position maximaler Belastung wird im Vergleich zur nicht dotierten Schicht reduziert. So finden sich in den dotierten Schichten vorrangig Ausbrüche bedingt durch Oberflächenzerrüttung, die sich jedoch kaum mit der Zeit ausdehnen. Auch wenn dieser Versagensmechanismus die Funktionsschicht teilweise bis zum Stahlsubstrat ablöst, scheint dadurch nur eine geringe Schwächung des Gesamtsystems aufzutreten. Der Anteil an Schichtausbrüchen nimmt jedoch mit steigendem Stickstoffgehalt zu. Daneben ist bei der höchsten hier untersuchten Konzentration von 2,3 at.% Stickstoff ebenso ein größerer Schichtabtrag zu finden, wie dies anhand der Vergrößerung eines Ausbruchs auf der Mitte der Schlepphebellaufläche (Position 2) zu erkennen ist. Bei diesem Stickstoffgehalt nimmt gleichfalls der Verschleiß an der meistbelasteten Position wieder zu.

Die Dotierung der DLC-Beschichtungen mit Stickstoff kann sich demnach positiv auf die Widerstandsfähigkeit gegen Belastung auswirken. Obwohl die Schichten an Härte verlieren, ermöglicht die leicht variierte Struktur eine Optimierung der Schichten. Alle betrachteten stickstoffdotierten Schichten bestehen den Versagenstest mit tolerierbarem Verschleiß. Unter den ausgewählten Schichtsystemen zeigt demnach eine geringe Dotierung mit Stickstoff das größte Potential zur Weiterentwicklung der DLC-Beschichtungen für die Anwendung auf Schlepphebeln.

Anhand der grundlegenden Untersuchungen und systematischen Einschätzung der Auswirkung unterschiedlicher Dotierungselemente auf die untersuchten DLC-Funktionsschichten für die Anwendung im Motor ist eine Optimierung der Beschichtungen möglich. Wie bereits zuvor

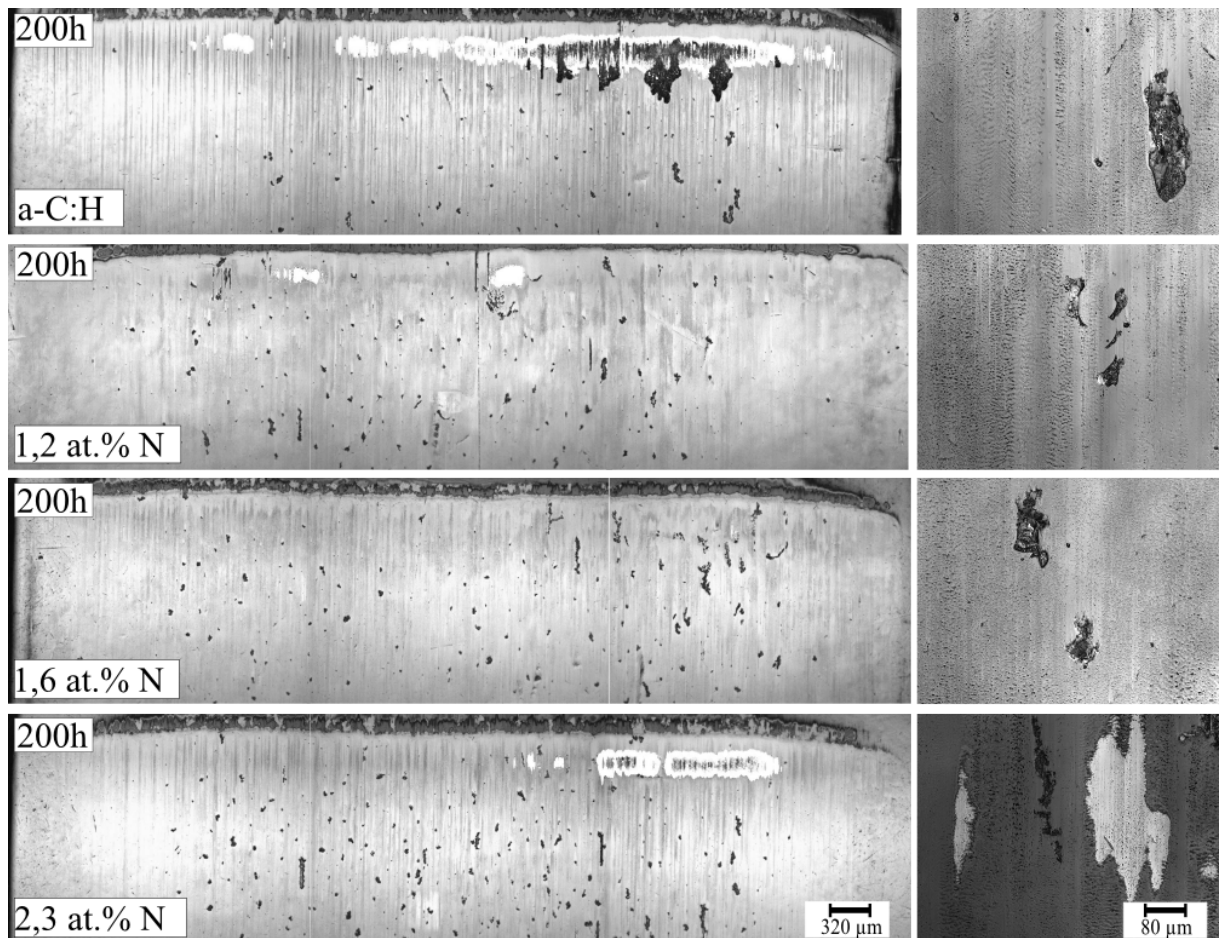


Abbildung 4.38: Verschleißbilder unterschiedlicher stickstoffdotierter DLC-Beschichtungen auf Schlepphebeln nach Versagenstest am Aggregateprüfstand, mit Angabe des Abbruchzeitpunkts.

genannt, steht dabei die Kombination aus einer harten undotierten Schicht mit einer dotierten Deckschicht im Vordergrund, deren Ziel ein möglichst kleiner Verschleiß ist. Mit Hilfe dieser Kombination war es in dieser Arbeit möglich, durch eine Verbesserung des Verschleißverhaltens die in dieser hochbelasteten Applikation bis dahin einzige verfügbare DLC-Beschichtung abzulösen.

Wird die Schicht, die in den Dotierungsversuchen den geringsten Verschleiß aufweist (1,6 at.% Stickstoff) als abschließende Schicht auf der undotierten a-C:H-Schicht abgeschieden, so kann der Verschleiß der beschichteten Motorkomponente erheblich reduziert werden. Verwendet wurde hierfür ein Schichtdickenverhältnis von 1 : 3 zwischen abschließender stickstoffdotierter und nicht dotierter Grundsicht mit einem graduellen Übergang. Die Reduktion des Verschleißes ist anhand der Übersichtsaufnahmen in Abbildung 4.39 zu erkennen. Dargestellt ist das Ver-

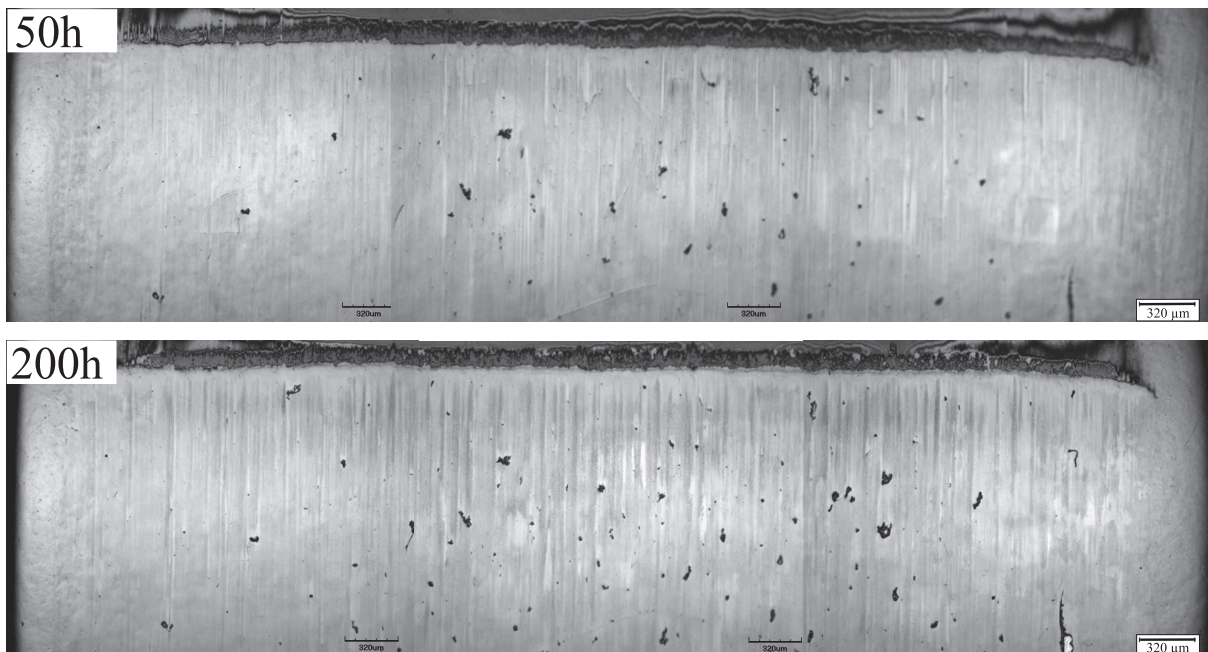


Abbildung 4.39: Zeitabhängiges Verschleißverhalten einer optimierten DLC- Beschichtung auf Schlepphebeln nach 50 und 200 h des Versagenstests am Aggregateprüfstand.

schleißbild der Oberflächen an der meist belasteten Position nach 50 und 200 h Laufzeit des Versagenstests am Attrappenprüfstand. Bereits nach 50 h Laufzeit sind Ausbrüche durch Oberflächenzerrüttung und abrasive Verschleißspuren festzustellen. Auch ein größerer Defekt rechts unten im Bild tritt auf, welcher, wie Voruntersuchungen gezeigt haben, bedingt ist durch die große Rauheit der Substratoberfläche. Mit zunehmender Laufzeit nimmt die Zahl der Ausbrüche etwas zu, aber nicht in dem Maße, wie der Einlauf erwarten lassen würde. Die bereits nach kurzer Zeit entstandenen Schäden bleiben über den Testzyklus in ihrer Ausdehnung nahezu konstant. Vor allem an dem zuvor genannten Defekt, der durch die Oberflächenrauheit entstand, sind jedoch nach 200 h lokal begrenzte Ausbrüche bis zum Substrat erkennbar. Dies weist erneut auf die Bedeutung einer kontinuierlich gleichbleibenden Oberflächenvorbehandlung hin. Daneben werden die Verschleißspuren bedingt durch abrasive Partikel mit zunehmender Laufzeit stärker ausgeprägt, verursachen jedoch kein kritisches Versagen. Somit scheint das Verschleißbild vorrangig geprägt durch die Ausbildung von Defekten in der Einlaufphase sowie die Verstärkung abrasiver Furchen. Weiterführende Raman- Untersuchungen zeigten, dass sich die Zusammensetzung der Schicht während des Prüflaufs nicht signifikant ändert. So wurde bei Messungen nach jeweils 50 h im Rahmen der Messgenauigkeit keine Variation der Hybridisierung oder Grafitisierung festgestellt.

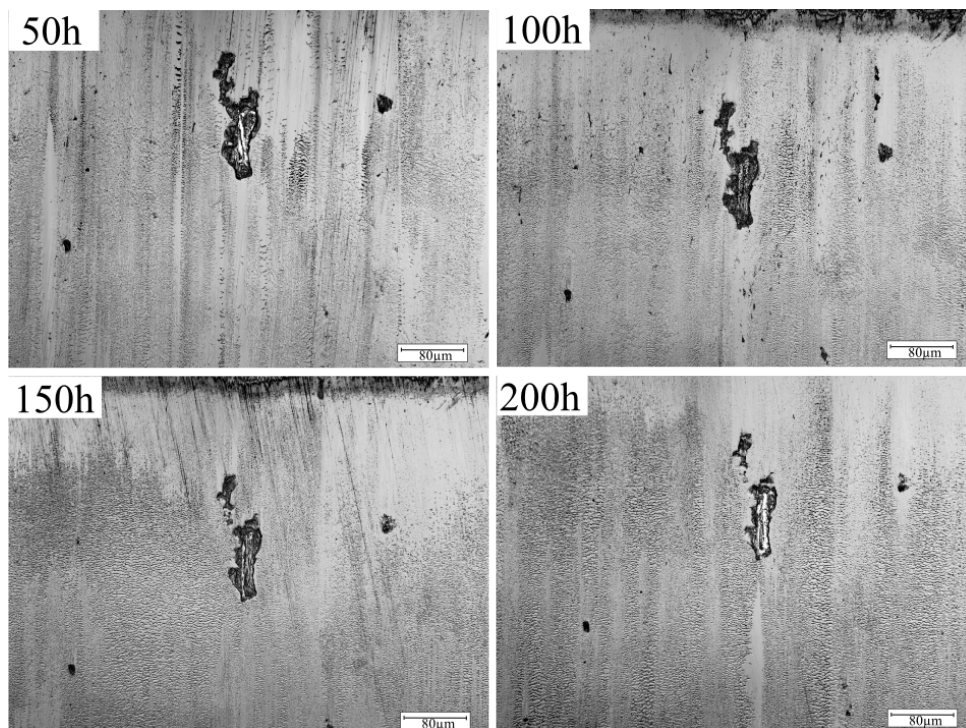


Abbildung 4.40: Zeitabhängiges Verschleißverhalten eines Schichtausbruchs der kombinierten DLC-Beschichtung auf Schlepphebeln nach jeweils 50 h des Versagenstests am Aggregateprüfstand.

Bei Betrachtung eines Details aus der Übersichtsaufnahme nahe des Umkehrpunktes ist zu ersehen, dass der Verschleiß nicht notwendigerweise über der gesamten Oberfläche größer wird. Die fortschreitende Belastungszeit führt in diesem Beispiel zu einer Reduktion des Verschleißvolumens im Ausbruch. Dies ist ein Hinweis auf eine Umverlagerung von Teilen der DLC-Schicht. Material, welches an anderer Stelle abgetragen wurde, kann an herausgestellten Positionen wieder dauerhaft angelagert werden. An dem gezeigten Ausbruch ist dies scheinbar kein einmaliger Effekt, sondern setzt sich dauerhaft während des Prüflaufs fort. Dieser Prozess wurde bisher nur bei der Verwendung stickstoffdotierter Deckschichten festgestellt, kann aber für weitere Schichtarten, außer der verwendeten undotierten a-C:H-Schicht, nicht ausgeschlossen werden. Für die Klärung der Herkunft sind weitere Untersuchungen nötig, die sich damit beschäftigen, welche Ursachen dazu führen, dass eine Anlagerung an einer Position stattfindet, an einer benachbarten jedoch nicht. Daneben ist zu überprüfen inwiefern die Dotierung mit Stickstoff oder die mechanischen Eigenschaften der Schicht sich positiv auf die Ablagerung auswirken. Auch der Einfluss des kohlenstoffbasierten Schmiermediums sollte in diesem Zusammenhang betrachtet werden. Eine mögliche Erklärung für die Anlagerung von Material während des Prüflaufs kann sein, dass durch adhäsiven Verschleiß abgetragene Atome und Mo-

nolagen über den hohen Energieeintrag im tribologischen Kontakt erneut chemisch gebunden werden könnten. Hierfür würden sich aufgrund der etwas geringeren benötigten Bindungsenergie vor allem Stufen im atomaren Aufbau eignen [Lüt01], wie sie an geschädigten Positionen zu finden sind. Anhand von orts aufgelösten Mikro-Raman-Untersuchungen oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann darüber hinaus festgestellt werden, wie der zusätzliche Kohlenstoff gebunden ist, um so der Klärung der Herkunft näher zu kommen.

Die Kombination einer siliziumdotierten Deckschicht (1,8 at.% Si) mit einer undotierten DLC-Beschichtung als Grundlage führt ebenso zu einer Verbesserung des Verschleißverhaltens im Vergleich zu dem in Abb. 4.37 dargestellten Schadbild der a-C:H-Schicht. Eine so hohe Widerstandsfähigkeit wie sie die Kombination mit der stickstoffdotierten Schicht zeigt, kann jedoch nicht erzielt werden. Vor allem der auffallende Schichtabtrag senkrecht zur Laufrichtung wird reduziert aber nicht vollständig unterbunden. So wird mit dieser Schichtkombination ein Erreichen der geforderten Laufzeit sichergestellt. Ein Versagen der Beschichtung kann jedoch bedingt durch den Verschleiß nicht vollständig ausgeschlossen werden, weswegen die stickstoffdotierte der siliziumdotierten Deckschicht vorgezogen werden sollte.

Da durch die Kombination der unterschiedlichen DLC-Beschichtungen sowohl die stickstoff- als auch die siliziumdotierten Schichten den Versagenstest am Aggregateprüfstand bestehen, kann mit diesen eine Bestimmung des Reibverhaltens (nach Abschnitt 3.3.3) vorgenommen werden. Ein Vergleich der Beschichtungen ist möglich, anhand der Betrachtung des Drehmoments, welches in Abb. 4.41 über der Rotationsgeschwindigkeit der Nockenwelle aufgetragen ist. Offensichtlich tritt keine starke Änderung des Drehmoments bei Schichtvariation auf. Das Drehmoment nimmt mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit bis zu einer Drehzahl von etwa 4000 1/min ab. Gleichzeitig ist ein Anstieg der nicht abgebildeten Reibleistung festzustellen, welche direkt proportional ist zum Drehmoment  $M$  sowie der Drehzahl  $T$  ( $P_R = 2\pi MT$ ). Da die Rotationsgeschwindigkeit aufgrund ihrer Größe in höherem Maße in den Wert der Reibleistung eingeht, tritt mit dieser ein kontinuierlicher Anstieg der Leistung auf. Bei weiterer Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit wird ein angenähert konstanter Wert des Drehmoments, bei steigender Reibleistung erreicht. Erst in diesem Bereich scheint eine Unterscheidung der dotierten und nicht dotierten Beschichtungen möglich zu werden.

In der Vergrößerung des Bereichs zwischen 4000 und 7000 1/min weist die nicht dotierte amorphe Kohlenstoffschicht das kleinste, die siliziumdotierte das größte Drehmoment auf, während die stickstoffdotierte Schicht Werte dazwischen annimmt. Ein gleichartiges Verhalten ist für die Reibleistung der unterschiedlichen Schichten festzustellen. Die Abweichung zwischen den einzelnen Drehmomenten ist sehr gering. So nimmt die siliziumdotierte Schicht in diesem Bereich Werte an, die etwa 4 bis 5 % über denen der undotierten Schicht liegen. Die stickstoff-

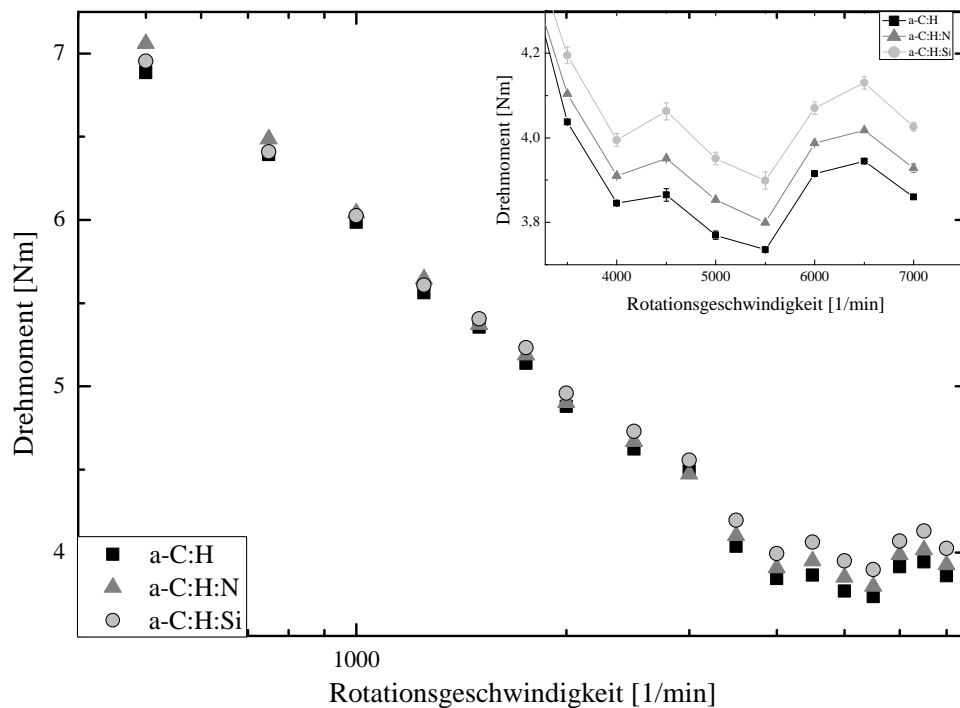


Abbildung 4.41: Zur Reibleistung proportionales Drehmoment unterschiedlich dotierter DLC-Beschichtungen in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Nockenwellen am Komponentenprüfstand.

dotierte DLC-Beschichtung liegt im Mittel nur 2 % über der nicht dotierten amorphen Kohlenstoffschicht. Da die Messwerte bei Wiederholungsmessung eine maximale Änderung im kleinen Promille-Bereich zeigen, kann von einem kleinen Fehler im Messzyklus ausgegangen werden. Aufgrund der zeitlichen Begrenzung wurde jedoch bisher kein erneuter Test zur Wiederholbarkeit der gesamten Messung durchgeführt, weswegen ein absoluter Vergleich nicht möglich ist. Nichtsdestotrotz bewirkt die nicht dotierte Beschichtung im Rahmen dieser Messung über einen weiten Bereich das geringste Drehmoment und damit die kleinste Reibleistung, wie dies anhand der Vortests nicht vorhergesagt werden konnte. Der Unterschied zwischen den einzelnen Schichten ist allerdings sehr gering, wodurch die große Ähnlichkeit der variierenden Schichten verdeutlicht wird. Somit ergibt sich allein aus der Messung des Drehmoments kein direktes Ausschlusskriterium für eine der untersuchten Beschichtungen, wie dies beim Verschleißtest gefunden wurde.

Wird dagegen eine stärkere Variation der Eigenschaften eines der Reibpartner vorgenommen, ist ebenso eine Optimierung des tribologischen Systems anhand der Bestimmung der Reibleistung möglich. Im Folgenden werden daher beispielhaft unterschiedliche Parameteränderungen vorgestellt, die dies veranschaulichen. Zunächst wird eine Glättung und Beschichtung des Ge-



genkörpers betrachtet, gefolgt von einer weitreichenderen Abwandlung der Eigenschaften der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten durch Herstellung mittels unterschiedlicher Beschichtungsverfahren.

Besteht eine DLC-Beschichtung der hochbelasteten Schlepphebel den Versagenstest, wie die zuvor analysierten Schichten, so führt die Untersuchung des Einflusses unterschiedlich vorbehandelter Gegenkörper zur Weiterentwicklung des Systems. Dies ist bei geforderter weiterer Reibungsreduzierung und gleichbleibender Verschleißbeständigkeit nötig, da die bislang betrachteten Komponenten im Rahmen großtechnisch realisierbarer und vertretbarer Serienprozesse mit der bisherigen Optimierung und dem hier verwendeten Beschichtungsprozess bereits an ihre technisch erreichbaren Grenzen stoßen. Für die weiteren Untersuchungen wird daher die zuvor betrachtete nicht dotierte DLC-Beschichtung als Funktionsschicht für die Schlepphebel gewählt, während die Nockenwellen ebenfalls eine Verfeinerung erfahren. Hier steht die Beschichtung der Reibpartner mit der gleichen amorphen Kohlenstoffschicht, wie die der Schlepphebel, im Vordergrund. Diese Paarung kann je nach Parameterzusammenstellung im tribologischen Kontakt eine Reduktion oder Erhöhung der Reibung bewirken (z.B. [DBBM08]), weswegen das Verhalten in der direkten Anwendung getestet werden soll.

Ausgehend von den Nockenwellen, welche im Serienprozess verwendet werden, ist bedingt durch die hohe Rauheit keine stabile Beschichtung in dem betrachteten System möglich. Somit ist eine Reduktion der ursprünglichen Rauheit erforderlich. Die reduzierte Spitzenhöhe wird im industriellen Trowalisierungsprozess, in welchem eine Glättung durch Bewegung in einer mit Schleifkörpern versetzten Lösung bewirkt wird, vom Ausgangswert  $R_{pk} = 0,23 \pm 0,04 \mu\text{m}$  auf eine mittlere reduzierte Spitzenhöhe von  $R_{pk} = 0,04 \pm 0,01 \mu\text{m}$  verringert. Wird die so vorbehandelte Nockenwelle mit dem undotierten amorphen Kohlenstofffilm beschichtet, steigt die reduzierte Spitzenhöhe etwas an und liegt bei etwa  $R_{pk} = 0,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Die trowalisierten sowie geglätteten und beschichteten Nockenwellen ermöglichen eine signifikante Reduktion der Reibung im betrachteten System, wie anhand des Drehmoments in Abbildung 4.42 deutlich wird. Dargestellt ist das gemessene Drehmoment der Nockenwellen im Zylinderkopf in Abhängigkeit von der Nockenwellendrehzahl sowie eine exponentielle Anpassung der Kurven im Einschub.

Bereits die Verringerung der Rauheit der Nockenwellen bewirkt eine Verbesserung des Drehmoments von im Mittel 18 %. Je nach Belastungspunkt liegt die Reduktion zwischen 13 und 21 %, wobei im mittleren Drehzahlbereich (2000 bis 5000 1/min) das größte Optimierungspotential zu finden ist, das hin zu größeren Rotationsgeschwindigkeiten im Verhältnis leicht abnimmt. Ähnliches ist für die trowalisierten und beschichteten Gegenkörper der Schlepphebel festzustellen. Im Bereich zwischen 1000 und 4000 1/min ist im Vergleich zur unbehandelten Nockenwelle



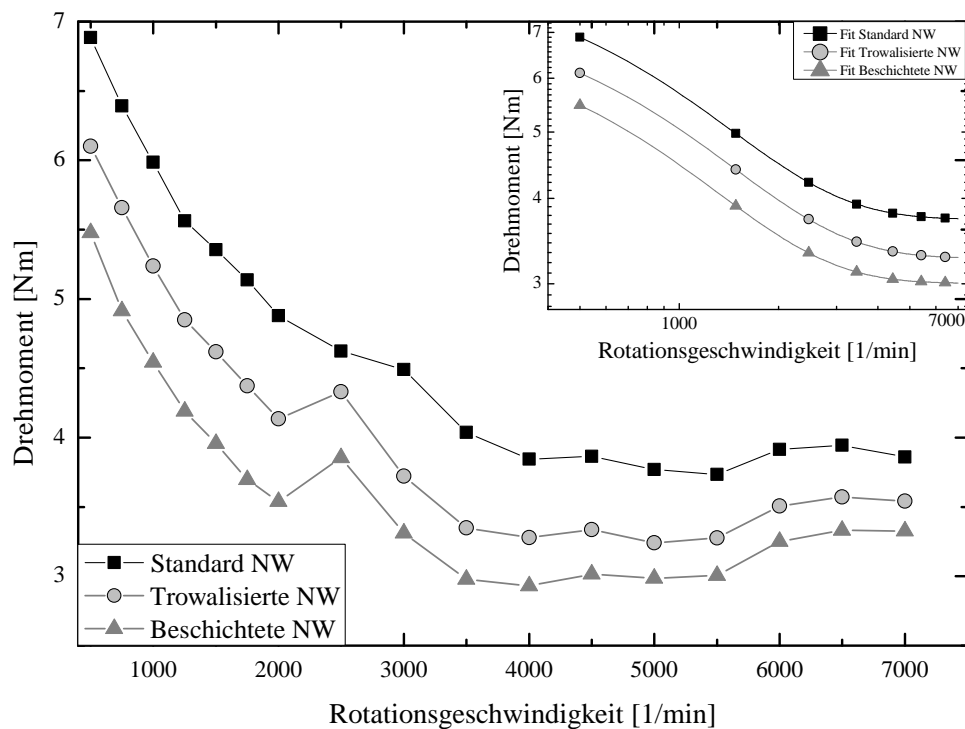


Abbildung 4.42: Vergleich des Drehmoments bei Verwendung unterschiedlich vorbehandelter Nockenwellen bei gleichbleibend beschichteten Schlepphebeln in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Nockenwellen.

eine Reduktion des Drehmoments um mehr als 30 % zu finden. Die Verbesserung fällt jeweils bei Rotationsgeschwindigkeiten außerhalb dieses Bereiches etwas geringer aus, weswegen im Mittel eine Reduktion um 28 % erreicht wird. Damit bewirkt bereits die Glättung des Gegenkörpers eine bedeutende Verringerung des Drehmoments und somit der Reibleistung, welche zusätzlich durch die Beschichtung mit einer amorphen Kohlenstoffschicht weitergeführt wird.

Die Reduktion der Reibleistung ist jedoch nicht allein auf den betrachteten Schlepphebel-Nockenwellen-Kontakt zurückzuführen, da die Oberflächenbehandlung der Nockenwellen für diesen Versuch über die gesamte Kontur vorgenommen wurde. Damit werden neben den Nocken ebenso die Lagerflächen der Bauteile geglättet und beschichtet. Dadurch wird auch die Reibung in den Nockenwellen-Lager-Kontakten verringert, welche durch die Vermessung des gesamten Systems nicht von der des vorrangig betrachteten tribologischen Kontakts getrennt werden kann. Für eine gezielte Aufschlüsselung der einzelnen Prozesse wird damit eine weiterführende Untersuchung der einzelnen Kontaktflächen durch eine unabhängige Nachbehandlung der Nocken oder der Lagerflächen angestrebt.

Wird zunächst der Kontakt zwischen Schlepphebel und Nockenwelle betrachtet, so war die Reduktion der Reibleistung durch den ersten Optimierungsschritt bereits anhand der Grund-

lagendiskussion zu erwarten. Eine Verringerung der Rauheit ermöglicht ein frühzeitiges Aufschwimmen der Komponenten und führt bedingt durch den schnellen Übergang des Tribosystems in die Flüssigkeitsreibung zur Reibungsreduktion (vgl. Abschnitt 2.3). Dies trifft ebenso für den Stahl- Stahl- Kontakt zwischen Nockenwellenlagerfläche und Lager zu. Wird im tribologischen Kontakt ein Reibpartner (in diesem Fall die Nockenwellenlagerfläche) mit einem amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstofffilm beschichtet, so ist in Verbindung mit einem Stahlgegenkörper, wie bereits zuvor gesehen, von einer Verringerung der Reibung auszugehen. Die Auswirkung der Kombination zweier DLC- beschichteter Körper im tribologischen Kontakt dagegen hängt stärker vom verwendeten Schmiermedium sowie der Belastung ab. So finden Podgornik et al. beispielsweise in Abhängigkeit vom eingesetzten Schmiermittel entweder eine Abnahme oder eine Zunahme des Reibwerts im Vergleich zum unbeschichteten Stahlgegenkörper, wenn beide Körper DLC- beschichtet werden [PJH03]. Kalin und Vižintin dagegen weisen eine Abnahme des Reibwerts mit variierendem Zwischenmedium bei zweifacher Beschichtung nach [KV06]. Gründe für diese abweichenden Ergebnisse sind neben den variierenden Beschichtungen und Schmiermedien ebenso in der Rauheit der Festkörper sowie den Messanordnungen und Testparametern zu finden. Dadurch wird vor allem verdeutlicht, dass durch Voruntersuchungen zwar Abschätzungen getroffen werden können, diese jedoch durch das tatsächliche Verhalten in der bezweckten Anwendung zu validieren und bewerten sind. Daneben wird erneut der Einfluss des Schmiermediums dargestellt, welcher auch bei den häufig als inert angenommenen Beschichtungen eine entscheidende Rolle spielt.

Ein Versehen der Schlepphebel mit amorphen Kohlenstofffilmen stark abweichender Schichteigenschaften im Reibleistungstest zeigt zum einen beispielhaft das Potential, welches in einer Weiterentwicklung der Hartstoffschichten steckt. Zum anderen weist dies aber auch die tatsächliche Bedeutung des Ventiltriebs im betrachteten Gesamtsystem aus. Für die Ermittlung möglicher Potentiale zur Reibungsreduktion werden neben der zuvor untersuchten undotierten Hartstoffschicht (DLC- B) zwei Varianten, welche kommerziell erhältlich sind, als DLC- Beschichtungen für die Schlepphebel verwendet. Diese unterscheiden sich sowohl in ihrer Herstellung als auch in den für die tribologische Anwendung bedeutsamen Schichtcharakteristika. Die im Folgenden als DLC- A bezeichnete Beschichtung wird in einem PACVD- Prozess abgeschieden und zeichnet sich durch ihren hohen Wasserstoffgehalt (etwa 19 at.%), geringe Härte und Elastizitätsmodul ( $H = 17 \pm 4 \text{ GPa}$ ,  $E = 155 \pm 35 \text{ GPa}$ ) sowie einen etwas erhöhten  $sp^3$ - Hybridisierungsanteil aus. Bei der zweiten betrachtete Variante (DLC- C) ist jeweils eine Abweichung der strukturellen und mechanischen Eigenschaften in die entgegengesetzte Richtung im Vergleich zur undotierten Beschichtung (DLC- B) festzustellen. Härte und Elastizitätsmodul dieser Schicht nehmen zu ( $H = 31 \pm 4 \text{ GPa}$  und  $E = 340 \pm 40 \text{ GPa}$ ), während der Wasserstoff-

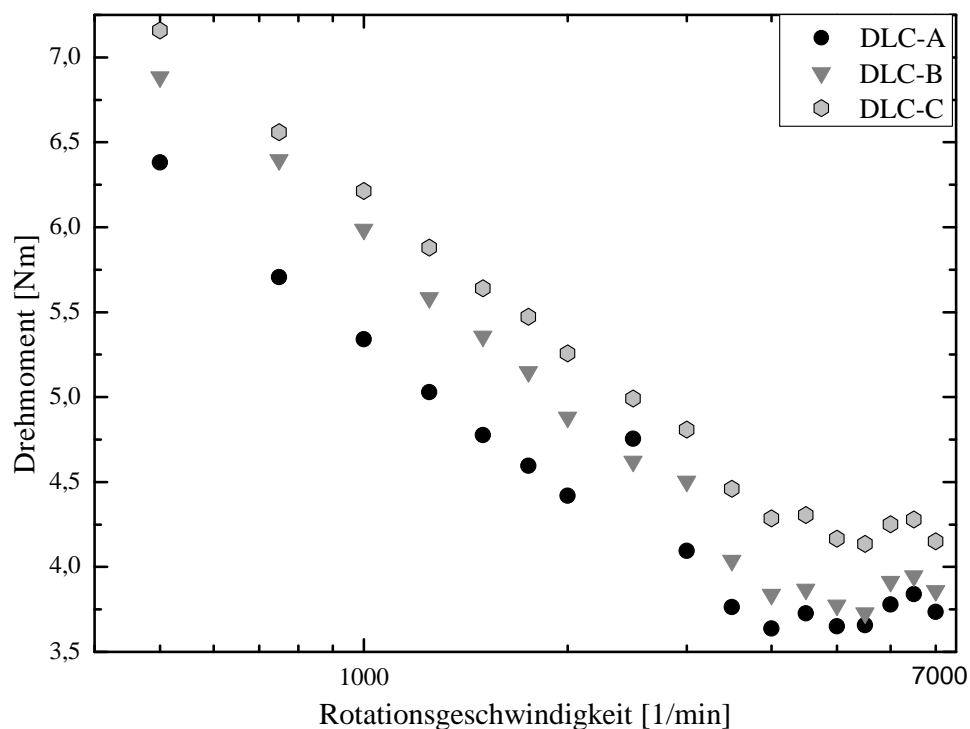


Abbildung 4.43: Einfluss variierender DLC- Beschichtungen der Schlepphebel auf das Nockenwellendrehmoment in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit.

gehalt ( $c(H) \approx 8 \text{ at\%}$ ) und die  $sp^3$ -Hybridisierung reduziert sind. Die Beschichtung DLC- C wird in einem Kombinationsprozess aus Hochleistungs- Impulsmagnetronsputtering (HiPIMS) und PVD- Sputtern abgeschieden, wie dies vorrangig in der industriellen Beschichtungstechnologie seine Anwendung findet (vgl. z.B. [MSK<sup>+</sup>08, DTM<sup>+</sup>09, SBZ<sup>+</sup>12]). Auf eine Beschreibung weiterer Details der Beschichtungen sowie der Herstellungsprozesse wird verzichtet, da hier vorrangig die Möglichkeiten einer Variation der Beschichtung aufgezeigt werden soll.

Die gewählten Beschichtungen weisen ein ähnliches Verschleißverhalten bei Anwenden des Versagenstests am Attrappenprüfstand auf. Es ist bei allen Varianten ein leichter Abrasivverschleiß in Laufrichtung in Verbindung mit Ablösungen durch Oberflächenzerrüttung festzustellen. Die Beschichtung DLC- A zeigt dabei den größten, DLC- C den kleinsten Verschleiß. Wird wie zuvor das Nockenwellendrehmoment über der Rotationsgeschwindigkeit bei Verwendung der unterschiedlich beschichteten Schlepphebel aufgetragen, so ist bei konstanten äußeren Parametern eine Abhängigkeit von der Funktionsschicht festzustellen. Der Vergleich der minimal und maximal gemessenen Drehmomente ergibt eine Abweichung von bis zu 17 %. Im Mittel unterscheiden sich DLC- A und DLC- C um etwa 15 %, wobei auch hier der mittlere Drehzahlbereich die größte Differenz liefert, was darauf hindeutet, dass in diesem Bereich die Oberflächenbeschaffenheit der gegeneinander bewegten Körper den größten Einfluss hat.

Es fällt auf, dass die Beschichtung mit der geringsten Verschleißbeständigkeit die besten Reibeigenschaften aufweist sowie vice versa. Somit ist es je nach geforderter Anwendung möglich, eine Optimierung sowohl des Verschleiß- als auch des Reibverhaltens mit Hilfe der amorphen Kohlenstoffschichten vorzunehmen. Die bisher im Detail betrachtete undotierte DLC-Beschichtung (DLC- B), stellt einen Mittelweg der untersuchten Schichten dar, da sie sowohl eine Reduktion der Reibung im Vergleich zu DLC- C als auch eine Verbesserung der Verschleiß-eigenschaften gegenüber DLC- A ermöglicht. Daneben wird ebenso der Einfluss der zuvor betrachteten Schichtcharakteristika, wie Härte, Elastizitätsmodul, Wasserstoffkonzentration und Hybridisierung deutlich. Unter den genannten Eigenschaften liegen die Werte der Beschichtung DLC- B ebenso wie die der tribologischen Charakteristika zwischen denen von DLC- A und - C. Anhand der Untersuchung kann vermutet werden, dass sich eine erhöhte Härte und Elastizitätsmodul positiv auf den Verschleiß auswirkt, eine hohe Wasserstoffkonzentration und  $sp^3$ -Hybridisierung jedoch eine Verbesserung des Reibverhaltens bewirken kann. Insgesamt zeigt sich, welche Bedeutung der Oberflächenbehandlung durch eine Beschichtung in der hier betrachteten Anwendung zukommt und dass diese eine Möglichkeit zur Optimierung des Gesamtsystems darstellt.

Anhand der Untersuchung der unterschiedlich dotierten Beschichtungen am Aggregateprüfstand wurde damit eine Beeinflussung der Verschleißbeständigkeit durch den Stickstoff- bzw. Siliziumgehalt deutlich. Diese hat sich bereits in den Voruntersuchungen angedeutet und ist auf die leicht variierenden strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen zurückzuführen. Der Versagenstest schließt vorrangig die Verwendung siliziumdotierter DLC-Beschichtungen aus, während die Kombination unterschiedlich harter Beschichtungen sich als widerstandssteigernd herausgestellt hat. Die Erhöhung der Verschleißbeständigkeit in den Kombinationsschichten ist vorrangig durch einen optimierten Einlauf der etwas weicheren Deckschicht und die große Widerstandsfähigkeit der härteren Grundsicht gegen abrasiven Verschleiß zurückzuführen und ist so zum großen Teil aus den genannten mechanischen Werten ableitbar. Daneben spielen ebenso die Homogenität der Schicht und deren Bruchverhalten eine Rolle. Die Reibleistung dagegen wird in dieser Applikation scheinbar nicht durch die Dotierung beeinflusst. Dies ist vorrangig auf die geringe Variation der Schichteigenschaften durch diese zurückzuführen und unter anderem durch die Überlagerung durch weitere Effekte im Komponentenprüfstand zu erklären. Deswegen kann bei geringer Variation der Schichtmerkmale in der Anwendung auf Schlepphebeln eine Optimierung allein anhand des Verschleißverhaltens vorgenommen werden. Wird dagegen eine starke Änderung der Schichtcharakteristika realisiert, wie dies anhand des Vergleichs von Beschichtungen mit ausgeprägt variierendem Wasserstoffgehalt und den damit verknüpften mechanischen Eigenschaften gezeigt wurde, so ist ebenso eine Op-

timierung der Schichtsysteme anhand der Reibleistung möglich. Daneben wurde der positive Einfluss einer Gegenkörperoptimierung beispielhaft dargestellt. Somit bestehen unterschiedliche Optionen sowohl die tribologischen Eigenschaften in dieser Anwendung zu verbessern als auch geeignete Auswahlverfahren für passende Schichtsysteme zu definieren.

Die tribologische Charakterisierung der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten ermöglicht somit die Einordnung der Schichtsysteme fortzusetzen. Die Ermittlung der Einflussfaktoren zeigt die Bedeutung von angewandter Normalkraft und Temperatur auf, die bei Erhöhung des jeweiligen Parameters zu einer Reduktion der Reibung und gleichzeitigen Zunahme des Verschleißes führt. Daneben treten bei Verwendung des Komponentenprüfstands zusätzliche Effekte durch die konstruktive Auslegung aber auch durch die Betrachtung des Gesamtsystems auf, welche sich auf die tribologischen Werte auswirken, im einzelnen jedoch nicht beeinflusst werden können. Die Definition einer zu vergleichenden exponierten Position für die Verschleißbestimmung der Bauteile erweist sich daher als zweckmäßig, um die Wechselwirkung mit den elementaren Einflussparametern konstant zu halten. Daneben ist zu beachten, dass ähnliche Zusammenhänge die zwischen den einzelnen Prüfmethoden auftreten nicht immer auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein müssen. Anhand der Analyse im Labormaßstab ist es jedoch bereits möglich für die Anwendung nicht geeignete Schichtsysteme auszufiltern. Die siliziumdotierten DLC-Schichten fallen bereits im Stufentest am Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer durch ihren erhöhten Verschleiß bei hoher Pressung und dessen negative Auswirkung auf den Reibwert auf. Die Neigung zu vermehrtem Verschleiß bei Zugabe von Silizium wird ebenso im Aggregateprüfstand festgestellt. Auch die geringfügige Verbesserung der Schichteigenschaften durch Dotierung mit Stickstoff hat sich sowohl im Labortest als auch in der Anwendung gezeigt. Hier ist eine eindeutige Beurteilung aufgrund der marginalen Unterschiede jedoch kaum möglich. Vor allem der Einsatz der dotierten Schichten als reibungsreduzierende Einlaufschicht erweist sich als positiv und führt zu einer beachtlichen Reduktion des Gesamtverschleißvolumens. Durch die gezielte Betrachtung der Widerstandsfähigkeit der Hartstoffbeschichtungen in ihrer Anwendung auf hochbelasteten Schlepphebeln konnte eine Verbesserung im Vergleich zu dem bis dahin einzigen DLC-Schichtsystem, welches der geforderten Belastung widerstand, erzielt werden. Die Kombination unterschiedlich zusammengesetzter Schichten kann daneben eine lokale Verringerung des Verschleißes mit zunehmender Laufzeit nach sich ziehen, wie dies anhand zeitabhängiger Aufnahmen ermittelt wurde. Zusätzlich zeigen exemplarische Messungen der Reibleistung mit variierenden Gegenkörpern und stark abgewandelten DLC-Beschichtungen das Potential zur Reibungsreduzierung und damit zur Kraftstoffeinsparung auf, welches durch eine Optimierung des Schlepphebel-Nockenwellen-Kontakts im Ventiltrieb erzielt werden kann. Insgesamt erscheint eine Reduktion der Reibleistung im Zylinderkopf um

mehr als 15 % auch im Rahmen von Großserienprozessen zur Herstellung der Beschichtungen realisierbar.

## 4.4 Diskussion

In diesem Unterkapitel werden die wesentlichen Ergebnisse der bereits in den vorangehenden Abschnitten bewerteten Untersuchungen erneut aufgegriffen. Dabei stehen die Zusammenhänge der zuvor unabhängig voneinander betrachteten Themengebiete im Vordergrund, welche hier kombiniert werden. Aufgrund der Herstellung der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten in einem plasmagestützten Beschichtungsprozess wird im Folgenden zunächst der Einfluss der Bauteilgeometrie auf das Plasma im Vergleich zum Einfluss der tribologischen Belastungssituation abgeschätzt. Weitergeführt wird dies durch eine Betrachtung der Vereinbarkeit struktureller, mechanischer und tribologischer Charakteristika der Beschichtungen sowohl im Labormaßstab als auch in der Anwendung. Auf Unterschiede in der erfolgten Bewertung sowie mögliche Auswahlkriterien wird eingegangen, wobei für Details jedoch auf die vorangehenden Unterkapitel verwiesen sei.

Anhand von Untersuchungen in einer gut einsehbaren Beschichtungsanlage wird ein geringer Einfluss der Geometrie der Komponenten auf die Plasmaausbreitung im Argon-Plasma festgestellt. Dabei findet eine Geometrieabbildung der Bauteile statt, welche jedoch zu keiner detektierbaren Änderung der untersuchten Plasmaparameter über der Komponente führt. Bedingt durch die geringe Emissivität des Beschichtungsplasmas in der industriellen Beschichtungsanlage ist in dieser eine Analyse mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau nicht realisierbar. Da die Emission des Argon-Plasmas jedoch in beiden Beschichtungskammern vergleichbaren Trends folgt, wird davon ausgegangen, dass die Druck- und Leistungsabhängigkeit der Plasmaausbreitung in beiden Anlagen ähnlichen Gesetzmäßigkeiten folgt. Der Einfluss der Geometrie auf ein Argon- bzw. Wasserstoff-Plasmaprofil mit Argonbeimischung lässt mit abnehmendem Kammerdruck nach, weswegen - unter Vernachlässigung chemischer Reaktionen - eine Auswirkung auf die Schichtcharakteristika bei den angewandten Beschichtungsparametern gering ist. Wie Voruntersuchungen gezeigt haben, weist die Schicht jedoch keine homogene Struktur über der gesamten Oberfläche der Komponente auf, weswegen eine Abhängigkeit nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Die Betrachtung der Emission der Prozessplasmen zeigt, dass die Precursorgase vorrangig segmentiert werden. Der Übergang vom Acetylen- zum Methan-Plasma macht sich überwiegend in der Betonung der Wasserstoffemission bei gleichzeitigem Rückgang der Kohlenstoff-

und Kohlenwasserstoffemissionslinien bemerkbar. Hierdurch ist eine Änderung sowohl der Zusammensetzung als auch der Struktur der resultierenden Beschichtungen vorgegeben.

Eine Beimischung von Stickstoff zum Acetylen-Plasma dagegen bewirkt nur einen geringfügigen Anstieg der Wasserstoffemission und keine signifikante Änderung der Emissivität der betrachteten Kohlenstoff- und Kohlenwasserstofflinien. Daneben wird ein geringer Anstieg der Gastemperatur mit steigender Stickstoffkonzentration festgestellt. Dies legt zusammengekommen die Vermutung nahe, dass sich die Schichteigenschaften bei zunehmender Stickstoffkonzentration nur wenig ändern. Eine wesentliche Beeinflussung der strukturellen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften der resultierenden amorphen Kohlenstoffschichten ist daher nicht wahrscheinlich.

Da anhand der vorliegenden Plasmauntersuchung ein Einfluss der Geometrie auf die Schichteigenschaften nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, wird in Verbindung mit dem Verschleißverhalten der Beschichtungen auf der Komponente eine definierte Position auf dem Schlepphebel zur Optimierung der Widerstandsfähigkeit festgelegt. Diese entspricht dem tribologisch am stärksten belasteten Gebiet auf dem Bauteil. Anhand der geringen Beeinflussung des Plasmas durch die Geometrie des Bauteils kann vermutet werden, dass in dem betrachteten Kontakt die mechanische Belastungssituation einen größeren Einfluss auf das Versagensbild ausübt als die geometriebedingte Änderung der Schichteigenschaften. Hätte die Variation im Herstellungsprozess eine größere Bedeutung als die tribologische Krafteinbringung, könnte eine Verschiebung der am stärksten verschleißenden Position weg von den maximal belasteten Bereichen stattfinden, welche hier jedoch nicht zu beobachten ist. Dies begründet die Fokussierung auf die, dem Herstellungsprozess folgende Analyse und Bewertung der Schichtsysteme zur Verbesserung in ihrer bezweckten Anwendung.

Alle Untersuchungen zur Schichtcharakterisierung werden daher, insofern sie auf der Komponente durchgeführt werden, an der Position der geringsten Widerstandsfähigkeit angewandt, mit dem Ziel eine funktionsfähige Verschleißschutzschicht über der gesamten Bauteiloberfläche zu entwickeln. Bedingt durch die komplexe Herstellung und die möglichen Einflussfaktoren werden wenige Schichten, die sich nur geringfügig unterscheiden, exemplarisch herausgegriffen. Dies bietet die Möglichkeit zum einen der Voraussage der Schichtqualität in der Applikation mittels Messungen im Labormaßstab und zum Anderen der Ermittlung einfach zu realisierender Optimierungsmaßnahmen.

Anhand der strukturellen und mechanischen Schichtcharakterisierung kann eine Beurteilung der untersuchten amorphen Kohlenstoffschichten vorgenommen werden. Bedingt durch den gleichbleibenden Untergrund ist dabei einer Bewertung der unterschiedlich dotierten DLC-Beschichtungen möglich. Zunächst zeigt sich, dass der prozentuale Anteil der verwendeten Do-

tierungselemente Stickstoff und Silizium wie erwartet direkt von dem im Herstellungsprozess eingesetzten Fluss der Trägergase abhängt und die abgeschiedenen Schichten nur eine geringe Kontamination an Fremdatomen aufweisen. Sowohl die Struktur als auch die ermittelte Hybridisierung entsprechen der typischer, in der Literatur genannter, amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten. Dies spiegelt sich ebenso in den mechanischen Eigenschaften wider.

Aufgrund der konstant gehaltenen äußeren Beschichtungsparameter im Herstellungsprozess über den Versuchsreihen und der zusätzlichen Einleitung von Stickstoff bzw. HMDS kann keine gleichbleibende Schichtdicke der variierenden Systeme erzielt werden. Da diese sich jedoch auf die mechanischen und tribologischen Eigenschaften auswirken kann, ist in weiteren Versuchen zu klären, inwiefern die Dicke der Schicht die erzielten Ergebnisse beeinflusst. Die mechanische Charakterisierung lässt jedoch den Schluss zu, dass sich eine Siliziumdotierung negativ auf die Schichteigenschaften unter erhöhter Belastung auswirkt. Es scheint wahrscheinlich, dass eine erhöhte Bildung von Siliziumclustern die Widerstandsfähigkeit der Schichten reduziert und somit zu einem verfrühten Versagen ausgehend von den Korngrenzen der inhomogenen Schicht führt. Daneben ist ebenso eine Verringerung der Haftfestigkeit zur Wolframcarbid-Schicht möglich, deren Einfluss auf das gesamte System anhand weiterer Testreihen ermittelt werden kann. Eine Stickstoffdotierung dagegen kann einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben. Eine mögliche Begründung hierfür findet sich in der leichten Reduktion innerer Spannungen und einer gleichzeitigen Vergrößerung der  $sp^2$ -Cluster in den stickstoffhaltigen a-C:H-Schichten. Die positive Wirkung der Dotierung scheint jedoch nur bei kleinen Konzentrationen aufzutreten.

Eben diese Einflussnahme der Dotierungselemente, die sich bereits in der mechanischen Charakterisierung abzeichnete, setzt sich bei der tribologischen Bewertung der Beschichtungen fort. Hierbei zeigt sich, dass eine Siliziumdotierung das Potential aufweist, die Reibung zu reduzieren, dies jedoch aufgrund des starken Verschleißes bei hoher Belastung für die hier angestrebte Anwendung nicht genügt. Die geringe Widerstandsfähigkeit der siliziumdotierten a-C:H-Schichten wirkt sich negativ auf den Reibwert aus. Im Versagenstest am Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer aber vor allem auch in der Untersuchung der Beschichtungen im Applikationstest wird deutlich, dass eine Verwendung der hier betrachteten DLC-Beschichtungen mit Siliziumanteil für die vorgesehene Anwendung als Verschleißschuttschicht von Schlepphebeln nicht geeignet ist.

Eine Dotierung der DLC-Beschichtung mit einer kleinen Stickstoffkonzentration dagegen bewirkt eine Verbesserung des Verschleißverhaltens auf der Komponente. Die stickstoffdotierten Schichten zeigen bei Verwendung des Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometers ein ähnliches Verschleißbild wie die nicht dotierte Schicht, schneiden aber bei der Bestimmung des



Verschleißkoeffizienten und im angewandten Versagenstest etwas schlechter ab. Die reduzierte Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß in der Laboranalyse ist auf die verringerte Härte der Schichten zurückzuführen, da die verwendeten Methoden sensibel auf diese Größe reagieren. Für die Qualität der Beschichtung scheint die Härte aber nicht allein ausschlaggebend zu sein. In der Applikation spielen die Reduktion innerer Spannungen, die Haftfestigkeit des Schichtsystems aber auch die Vereinbarkeit mit dem eingesetzten Schmiermedium eine große Rolle. Die im Labortest festgestellte Begünstigung des Reibwerts durch die Dotierung der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten mit Stickstoff wird in der Anwendung nicht bestätigt. Diesem abweichenden Verhalten liegen verschiedene Effekte zugrunde. Zum einen fällt die große Ähnlichkeit der unterschiedlichen Beschichtungen ins Gewicht. Zum anderen dürfen aufgrund der großen Anzahl möglicher Einflussfaktoren die einzelnen Abweichungen nicht überbewertet werden. So liegt die Verbesserung des am Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer ermittelten Reibwerts unter 10 %. Die Abweichung in der Anwendung beträgt nur etwa 2 %, weswegen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in weiteren Untersuchungen sichergestellt werden sollte. Insgesamt weisen die stickstoffdotierten und nicht dotierten Schichten stark vergleichbare Reibwerte auf, die eine Differenzierung erschweren. Dennoch kann mit Hilfe geringer Konzentrationen an Stickstoff eine Optimierung der Beschichtungen durch die entscheidende Verbesserung des Verschleißverhaltens in der betrachteten Applikation erzielt werden. Die Reduktion des Verschleißes und die auftretende Materialmigration im Kontaktbereich führt zu einer Weiterentwicklung der DLC-Beschichtungen hin zu leistungsstarken Funktionsschichten.

Anhand des Vergleichs der Labor- und Anwendungsergebnisse wird deutlich, dass zwischen den untersuchten Methoden keine eindeutige Korrelation gefunden werden kann. Dies ist zurückzuführen auf das spezifische Belastungskollektiv, welches in den variierenden Untersuchungen eingesetzt wird. Die unterschiedlichen Bewegungsformen, Belastungen aber auch Schmiermittelversorgungen führen zu sich stark ändernden tribologischen Kontakten und ebenso zu einer abweichenden Bewertungen der Schichten. Es stellt sich heraus, dass weniger geeignete Schichtsysteme, wie hier die siliziumdotierten amorphen Kohlenstoffschichten, frühzeitig identifiziert werden können. Diffizile Unterschiede jedoch, wie sie bei der Stickstoffdotierung auftreten, müssen differenziert in der tatsächlichen Anwendung untersucht werden. Hier vermag die Analyse im Labormaßstab, bedingt durch die reduzierte Abbildung einzelner Ausschnitte des gesamten Festkörperkontakts und Vernachlässigung einer Vielzahl an Einflussparametern, keine eindeutige Vorhersage zu treffen. Die Schichtentwicklung mit Hilfe einer Kombination der variierenden Methoden dagegen ermöglicht eine gezielte Charakterisierung und Vorauswahl geeigneter Systeme vorzunehmen, deren abschließende Bewertung in der realen Anwendung erfolgen kann.

Der Vergleich der Beschichtungen in unterschiedlichen Testmethoden mit ihrem Verhalten in der Anwendung ermöglichte damit ein Schichtsystem zu entwickeln, welches der Belastung im Ventiltrieb standhält. Neben einer Verbesserung des Verschleißverhaltens der bis dahin einzigen Schicht, die den Betrieb des Hochdrehzahlmotors erlaubte, konnte ebenso eine signifikante Reduktion des Reibmoments erzielt werden. Anhand der skizzierten Methode war somit eine sukzessive Verbesserung der Verschleißbeständigkeit möglich. Ausgehend von der Untersuchung im Labormaßstab wurde eine Adaption an die reale Belastungssituation vorgenommen, die zur Optimierung der Funktionalität im betrachteten tribologischen Kontakt führte.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Begründet durch ihre strukturellen, mechanischen sowie tribologischen Eigenschaften finden amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten vielfältige Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen. In der hier betrachteten Applikation fungiert die Hartstoffschicht als verschleiß- und reibungsreduzierendes Konstruktionselement, ohne das die Funktion des hoch belasteten Schlepphebels nicht gegeben ist. Ziel dieser Arbeit war es daher, anhand von Prozessparametervariationen bei der plasmagestützten Herstellung und der Analyse mittels unterschiedlicher Untersuchungsmethoden eine Optimierung der entwickelten DLC- Beschichtungen im Hinblick auf ihre Verschleißbeständigkeit vorzunehmen.

Zunächst konnte mit Hilfe der Plasmaemissionsspektroskopie während des Herstellungsprozesses gezeigt werden, dass eine Abschätzung der Plasmaausbreitung realisierbar ist. Anhand zusätzlicher Untersuchungen wurde herausgestellt, dass dieser geometrische Einfluss durch geeignete Wahl der Randparameter bei der Beschichtung, im Vergleich zur Bedeutung des tribologischen Belastungsprofils, vernachlässigt werden kann. Weiter ermöglichte die Schichtcharakterisierung eine Einordnung der strukturellen und mechanischen Eigenschaften der erzeugten Beschichtungen. So konnte eine Klassifikation der DLC- Schichten sowohl im Vergleich zu in der Literatur genannten Schichten aber auch der betrachteten Beschichtungen untereinander vorgenommen werden.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der tribologischen Charakterisierung der Beschichtungen. Anhand des direkten Vergleichs von Ergebnissen aus Testmethoden im Labormaßstab und der vorgesehenen Anwendung konnten bereits in einem frühen Stadium Aussagen über das Verschleißverhalten der DLC- Beschichtungen getroffen werden. In der phänomenologischen Betrachtung der Hartstoffschichten unter hoher Belastung wurde deutlich, dass sich eine Dotierung mit Silizium negativ, mit Stickstoff dagegen positiv auf die Widerstandsfähigkeit gegen abrasiven Verschleiß auswirkt. Somit wurde eine stickstoffdotierte, amorphe, wasserstoffhaltige Kohlenstoffbeschichtung entwickelt, welche der hohen Belastung im untersuchten Ventiltrieb

widersteht und damit die Funktion der mechanischen Komponenten sicherstellt. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass sich die Variation der Schichteigenschaften bedingt durch die geringe Konzentration der Dotierung über dem gesamten Anwendungsbereich nicht negativ auf die Reibleistung im Zylinderkopf auswirkt. Durch die gezielte Anpassung der DLC-Beschichtung an diesen tribologischen Kontakt konnte die bisher einzige Schicht in diesem Bereich abgelöst und eine Grundlage für weiterführende Optimierungsmaßnahmen gelegt werden.

Die Untersuchung der tribologischen Eigenschaften von DLC-Beschichtungen mit stark variierenden Schichtcharakteristika zeigte zudem ein hohes Potential zur Reduktion des Reibmoments auf. Ebenso konnten Reibverluste im Ventiltrieb durch eine Oberflächenbehandlung der Gegenkörper im tribologischen Kontakt verringert werden. Beide Maßnahmen erlaubten eine Verringerung der Reibleistung im Mittel um 15 %, weswegen eine Weiterentwicklung in diesem Bereich zielführend für die Realisierung der nächsten Generation energiesparender Verbrennungsmotoren ist.

# Symbolverzeichnis

$\alpha$	Ionisationsgrad
$\Delta$	Laplace- Operator mit $\Delta = \nabla^2$
$\epsilon_0$	elektrischen Feldkonstante
$\eta$	Viskosität
$\gamma$	Grenzflächenenergie
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_D$	Debye- Länge
$\mu$	Reibungszahl
$\nabla$	Nabla- Operator
$\nu_i$	Poissonzahl
$\omega_{px}$	Plasmafrequenz; mit $x = e$ : Elektronen- Plasmafrequenz; $x = i$ : Ionen- Plasmafrequenz
$\rho$	Dichte
$\tau$	Scherfestigkeit
$\theta$	Winkel
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\vec{f}$	Massenkraft pro Volumeneinheit
$A_{k,j}$	Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $k$ in den tieferliegenden Zustand $j$
$A_r$	(reale) Kontaktfläche
$b$	Breite

$c$	Konstante
$d$	Dicke
$e$	Elementarladung
$E_x$	Elastizitätsmodul; mit $x = r$ : reduzierter Elastizitätsmodul
$f$	Frequenz
$f_U$	Luftfeuchte
$F_x$	Kraft; mit $x = abr$ : Abrasionskraft; $x = adh$ : Adhäsionskraft; $x = N$ : Normalkraft; $x = R$ : Reibungskraft; $x = sch$ : Scherkraft
$H$	Härte
$I_{k,i}$	Anzahl emittierter Photonen pro Volumen und Zeit aus dem Übergang von Zustand $k$ nach $i$
$k_B$	Boltzmann- Konstante
$k_V$	Verschleißrate, mit $k_V = K_V/H$
$K_{Ic}$	Bruchzähigkeit
$l$	Länge
$L_{ci}$	kritische Last
$M$	Drehmoment
$m_x$	Masse; mit $x = e$ : Elektronenmasse; $x = i$ : Ionenmasse; $x = n$ : Neutralteilchenmasse
$n_x$	Teilchendichte; mit $x = e$ : Elektronenteilchendichte; $x = i$ : Ionenteilchendichte; $x = k$ : Dichte des Zustands $k$ ; $x = 0$ : Gesamtteilchendichte; $x = 1$ : Grundzustandsdichte
$P$	Pressung
$p$	Druck
$P_R$	Reibleistung

$pH$	pH- Wert, negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen- Aktivität
$R_x$	Oberflächenrauheit; mit $x = a$ : mittlere Rauheit; $x = pk$ : reduzierte Spitzenrauheit
$r_x$	Radius; mit $x = K$ : Kugelradius
$s$	Gleitweg
$t$	Beanspruchungsdauer
$T_x$	Temperatur; mit $x = e$ : Elektronentemperatur; $x = i$ : Ionentemperatur; $x = n$ : Neutralteilchentemperatur; $x = U$ :Umgebungstemperatur
$U$	Spannung
$V$	Volumen
$v$	Relativgeschwindigkeit
$W_x$	Verschleiß; mit $x = L$ : Verschleißlänge; $x = A$ : Verschleißfläche; $x = V$ : Verschleißvolumen
$X_{1,k}(T_e)$	Anregungsratenkoeffizient vom Grundzustand 1 in den angeregten Zustand $k$
$X_{k,i}^{em}(T_e)$	Emissionsratenkoeffizient vom angeregten Zustand $k$ in den tiefer liegenden Zustand $i$





# Literaturverzeichnis

- [AC71] Aisenberg, S. und R. Chabot: *Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon*. Journal of Applied Physics, 42:2953–2958, 1971.
- [AK83] Ahn, C. C. und O. L. Krivanek: *EELS Atlas*. Gatan, Inc., Warrendale, USA, 1983.
- [Arc53] Archard, J. F.: *Contact and rubbing of flat surfaces*. Journal of Applied Physics, 24(8):981–988, 1953.
- [AST05] ASTM D6425: *Standard test method for measuring friction and wear properties of extreme pressure (EP) lubricating oils using SRV test machine*, 2005. ASTM International.
- [Beh91] Behringer, K.: *Diagnostics and modelling of ECRH microwave discharges*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 33:991–1028, 1991.
- [BJLW10] Boffard, J. B., R. O. Jung, C. C. Lin und A. E. Wendt: *Optical emission measurements of electron energy distributions in low-pressure argon inductively coupled plasmas*. Plasma Sources Science and Technology, 19:1–15, 2010.
- [BL96] Bhushan, B. und Y. Li: *Wear studies of contact recording interface with a micro-fabricated head*. Journal of Applied Physics, 79:5791–5793, 1996.
- [BT50] Bowden, F. P. und D. Tabor: *The friction and lubrication of solids*. Clarendon Press, Oxford, 4. Auflage, 1950.
- [BWTW04] Bewilogua, K., R. Wittorf, H. Thomsen und M. Weber: *DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 447–448:142–147, 2004.
- [CBSL98] Chilton, J. E., J. B. Boffard, S. Schappe und C. C. Lin: *Measurement of electron-impact excitation into the  $3p^54p$  levels of argon using Fourier-transform spectroscopy*. Physical Review A, 57:267–277, 1998.

- [CC03] Chen, F. F. und J. P. Chang: *Lecture notes on principles of plasma processing*. Springer, 1. Auflage, 2003.
- [CH10] Czichos, H. und K. H. Habig: *Tribologie- Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Vieweg + Teubner Verlag, 3. Auflage, 2010.
- [Che84] Chen, F. F.: *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. Plenum Press, New York, 2. Auflage, 1984.
- [DA05] Dearnaley, G. und J. H. Arps: *Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review*. Surface and Coatings Technology, 7:2518–2524, 2005.
- [DBBM08] De Barros Bouchet, M. I. und J. M. Martin: *New trends in boundary lubrication of DLC coatings*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 591–619. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [DE08a] Donnet, C. und A. Erdemir: *Diamond-like carbon films: A historical overview*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 1–10. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [DE08b] Donnet, C. und A. Erdemir: *Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications*. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [DIN98] DIN EN ISO 13565: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren: Oberflächen mit plateauartigen funktionsrelevanten Eigenschaften*, Apr 1998.
- [DIN00] DIN EN ISO 1518: *Beschichtungsstoffe: Ritzprüfung*, Mär 2000.
- [DIN03] DIN EN 1071-2: *Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten: Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren*, Feb 2003.
- [DIN04] DIN 51834: *Prüfung von Schmierstoffen: Tribologische Prüfungen im translatorischen Oszillations- Prüfgerät*, Mar 2004.
- [DIN05] DIN EN 1071-3: *Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten: Bestimmung der Haftung und Formen des mechanischen Versagens mit dem Ritztest*, Okt 2005.
- [DIN10] DIN EN ISO 4287: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren: Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*, Jul 2010.

- 
- [Don89] Donnelly, V. M.: *Optical diagnostic techniques for low pressure plasma and plasma diagnostics*. In: Auciello, O. und D. L. Flamm (Herausgeber): *Plasma diagnostics: Discharge parameters and chemistry*, Seiten 1–46. Academic Press, London, 1. Auflage, 1989.
- [Don98] Donnet, C.: *Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review*. *Surface & Coatings Technology*, 100-101:180–186, 1998.
- [DTM<sup>+</sup>09] Donohue, L. A., A. Torosyan, P. May, D. E. Wolfe, J. Kulik und T. J. Eden: *Investigation of PVD-DLC thin films manufactured using HIPIMS etch / Unbalanced Magnetron Sputter (UBM) deposition and secondary mechano-chemical modification*. *Plating & Surface Finishing*, Seiten 38–46, 2009.
- [DYN<sup>+</sup>00] Druz, B., Y. Yevtukhov, V. Novotny, I. Zaritsky, V. Kanarov, V. Polyakov und A. Rukavishnikov: *Nitrogenated carbon films deposited using filtered cathodic arc*. *Diamond and Related Materials*, 9:668–674, 2000.
- [Fan02] Fantz, U.: *Atomic and molecular emission spectroscopy in low temperature plasmas containing hydrogen and deuterium*. Habilitationsschrift, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 2002.
- [Fan06] Fantz, U.: *Basics of plasma spectroscopy*. *Plasma Sources Science and Technology*, 15:137–147, 2006.
- [FC04] Fischer-Cripps, A. C.: *Nanoindentation*. Springer, 2. Auflage, 2004.
- [FDE08] Fontaine, J., C. Donnet und A. Erdemir: *Fundamentals of the tribology of DLC coatings*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 139–154. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [Fer04] Ferrari, A. C.: *Diamond-like carbon for magnetic storage disks*. *Surface and Coatings Technology*, 180-181:190–206, 2004.
- [Fer08] Ferrari, A. C.: *Non-destructive characterisation of carbon films*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 25–82. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [FFF<sup>+</sup>06] Fantz, U., H. Falter, P. Franzen, D. Wunderlich, M. Berger, A. Lorenz, W. Kraus, P. McNeely, R. Riedl und E. Speth: *Spectroscopy - a powerful diagnostic tool in source development*. *Nuclear Fusion*, 46:297–306, 2006.

- [FOO<sup>+</sup>04] Fukui, H., J. Okida, N. Omori, H. Moriguchi und K. Tsuda: *Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys*. Surface and Coatings Technology, 187:70–76, 2004.
- [FR00] Ferrari, A. C. und J. Robertson: *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 61:14 095–107, 2000.
- [FR01] Ferrari, A. C. und J. Robertson: *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*. Physical Review B, 64:075414 1–13, 2001.
- [GBTD95] Grischke, M., K. Bewilogua, K. Trojan und H. Dimigen: *Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings*. Surface and Coatings Technology, 74-75:739–745, 1995.
- [Gri99] Grill, A.: *Diamond-like carbon: state of the art*. Diamond and Related Materials, 8:428–434, 1999.
- [GSGCF<sup>+</sup>99] Gago, R., O. Sánchez-Garrido, A. Climent-Font, J. M. Albella, E. Román, J. Raisanen und E. Räihälä: *Effect of the substrate temperature on the deposition of hydrogenated amorphous carbon by PACVD at 35 kHz*. Thin Solid Films, 338:88–92, 1999.
- [GZ94] Göpel, W. und Ch. Ziegler: *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage, 1994.
- [Héa08] Héau, C.: *DLC films in mechanical and manufacturing industry*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 484–493. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [Hau04] Hauert, R.: *An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications*. Tribology International, 37:991–1003, 2004.
- [HBT<sup>+</sup>00] Hieke, A., K. Bewilogua, K. Taube, I. Bialuch und K. Weigel: *Efficient deposition technique for diamond-like carbon coatings*. In: *43rd Annual Technical Conference Proceedings*, Seiten 302–304. Society of Vacuum Coaters, 2000.
- [Her81] Hertz, H.: *Über die Berührung fester elastischer Körper*. Journal für die reine und angewandte Mathematik, 92:156–171, 1881.

- 
- [HG91] Henzler, M. und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage, 1991.
- [HL09] Heyer, P. und J. Läger: *Correlation between friction and flow of lubricating greases in a new tribometer device*. Lubrication Science, 21:253–268, 2009.
- [HLX04] Huang, L. Y, J. Lu und K. W. Xu: *Investigation of the relation between structure and mechanical properties of hydrogenated diamond-like carbon coatings prepared by PECVD*. Materials Science & Engineering, 373:45–53, 2004.
- [HM94] Holmberg, K. und A. Matthews: *Coatings tribology: Properties, techniques and applications in surface engineering*. Elsevier Science B.V., 2. Auflage, 1994.
- [Iij91] Iijima, S.: *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 354:56–58, 1991.
- [Jan92] Janzen, G.: *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*. Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1. Auflage, 1992.
- [JKR71] Johnson, K. L., K. Kendall und A. D. Roberts: *Surface energy and the contact of elastic solids*. Proceedings of the Royal Society of London A, 324(1558):301–313, 1971.
- [JM93] Jacob, W. und W. Möller: *On the structure of thin hydrocarbon films*. Applied Physics Letters, 63:1771–1773, 1993.
- [Jos66] Jost, P. H.: *Lubrication (Tribology): A report on the present positions and industry's needs*. Department of Education and Science, H.M. Stationery Office, London, 1966.
- [Kan06] Kano, M.: *Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil*. Tribology International, 39:1682–1685, 2006.
- [Keg98] Kegel, W. H.: *Plasmaphysik: Eine Einführung*. Springer, 1. Auflage, 1998.
- [Köh02] Köhler, E.: *Verbrennungsmotoren: Motormechanik, Berechnung und Auslegung des Hubkolbenmotors*. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 3. Auflage, 2002.
- [KV06] Kalin, M. und J. Vižintin: *A comparison of the tribological behaviour of steel/steel, steel/DLC and DLC/DLC contacts when lubricated with mineral and biodegradable oils*. Wear, 261:22–31, 2006.

- [KWB<sup>+</sup>09] Keunecke, M., K. Weigel, K. Bewilogua, R. Cremer und H. G. Fuss: *Preparation and comparison of a-C:H coatings using reactive sputter techniques*. Thin Solid Films, 518:1465–1469, 2009.
- [LEK00] Lee, K. R., K. Y. Eun und J. Kim: *Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels*. Thin Solid Films, 377-378:261–268, 2000.
- [LL94] Lieberman, M. A. und A. J. Lichtenberg: *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, New York, 1. Auflage, 1994.
- [LQMM08] Lemoine, P., J. P. Quinn, P. D. Maguire und J. A. McLaughlin: *Mechanical characterisation and properties of DLC films*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 83–101. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [Lüt01] Lüth, H.: *Solid surfaces, interfaces and thin films*. Springer, 4. Auflage, 2001.
- [LWW<sup>+</sup>04] Lin, J. F., Z. C. Wan, P. J. Wei, H. Y. Chu und C. F. Ai: *Effect of nitrogen content on mechanical properties and tribological behaviour of hydrogenated amorphous carbon films prepared by ion beam assisted chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 466:137–150, 2004.
- [MBB11] Mang, T., K. Bobzin und T. Bartels: *Industrial tribology: Tribosystems, friction, wear and surface engineering, lubrication*. Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 2011.
- [McW65] McWhirter, R. W.: *Spectral Intensities*. In: Huddleston, R. H. und S. L. Leonard (Herausgeber): *Plasma diagnostic techniques*, Seiten 201–264. Academic Press Inc., 1. Auflage, 1965.
- [MFS<sup>+</sup>08] Manhard, A., U. Fantz, A. Stäbler, H. Greuner und B. Crowley: *Spectroscopic studies on positive ion based neutral beam injection systems*. IPP-Report, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 2008.
- [MG06] Meschede, D. und Ch. Gerthsen: *Gerthsen Physik*. Springer Verlag, 23. Auflage, 2006.
- [MJE<sup>+</sup>93] Meneve, J., R. Jacobs, L. Eersels, J. Smeets und E. Dekempeneer: *Friction and wear behaviour of amorphous hydrogenated Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films*. Surface and Coatings Technology, 62:577–582, 1993.

- 
- [Mor01] Mortimer, C. E.: *Chemie: das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, 2001.
- [MS03] Michler, T. und C. Siebert: *Abrasive wear testing of DLC coatings deposited on plane and cylindrical parts*. Surface & Coatings Technology, 163-164:546–551, 2003.
- [MSGG99] Moshkalyov, S. A., P. G. Steen, S. Gomez und W. G. Graham: *Role of low-energy electrons in Ar emission from low-pressure radio frequency discharge plasma*. Applied Physics Letters, 75:328–330, 1999.
- [MSK<sup>+</sup>08] Münz, W. D., M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch und K. Bewilogua: *Industrial applications of HIPIMS*. Journal of Physics, 100:1–6, 2008.
- [MSW08] Manier, C., D. Spaltmann und M. Woydt: *Tribology of DLC films under slip-rolling conditions*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 383–409. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [Nat10] National Institute of Standards and Technology: *NIST Atomic Spectra Database Lines Data*, 2010. Aufgerufen am 1.11.2011 auf [http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines_form.html).
- [NGM<sup>+</sup>04] Novoselov, K.S., A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva und A.A. Firsov: *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 306:666–669, 2004.
- [NKAM08] Nakazawa, H., S. Katoh, Y. Asai und M. Mashita: *Effects of substrate bias voltage on structural, mechanical and tribological properties of diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using methane and argon gases*. Japanese Journal of Applied Physics, 47:231–236, 2008.
- [OA91] Oguri, K. und T. Arai: *Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition*. Surface & Coatings Technology, 47:710–721, 1991.
- [OP92] Oliver, W. C. und G. M. Pharr: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 7:1564–1583, 1992.

- [PBC01] Peng, X. L., Z. H. Barber und T. W. Clyne: *Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques*. Surface & Coatings Technology, 138:23–32, 2001.
- [PG76] Pearse, R. W. B. und A. G. Gaydon: *The identification of molecular spectra*. John Wiley & Sons, New York, 4. Auflage, 1976.
- [PJH03] Podgornik, B., S. Jacobson und S. Hogmark: *DLC coating of boundary lubricated components - advantages of coating one of the contact surfaces rather than both or none*. Tribology International, 36:843–849, 2003.
- [PKB<sup>+</sup>00] Papworth, A. J., C. J. Kiely, A. P. Burden, S. R. P. Silva und A. J. Amaratunga: *Electron-Energy-Loss Spectroscopy characterization of the  $sp^2$  bonding fraction within carbon thin films*. Physical Review B, 62:34–42, 2000.
- [Pop10] Popov, V. L.: *Contact mechanics and friction: Physical principles and applications*. Springer Verlag, 1. Auflage, 2010.
- [prE04] prENV 1071-6: *Methods of test of ceramic coatings: Determination of the abrasion resistance of coatings by a microabrasion wear test*, Jan 2004.
- [PZL<sup>+</sup>02] Papakonstantinou, P., J. F. Zhao, P. Lemoine, E. T. McAdams und J. A. McLaughlin: *The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films*. Diamond and Related Materials, 11:1074–1080, 2002.
- [Rab95] Rabinowicz, E.: *Friction and wear of materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2. Auflage, 1995.
- [RFRM01] Rodil, S. E., A. C. Ferrari, J. Robertson und W. I. Milne: *Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride*. Journal of Applied Physics, 89:5425–5430, 2001.
- [RH08] Ronkainen, H. und K. Holmberg: *Environmental and thermal effects on tribological performance of DLC coatings*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 155–200. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [RO87] Robertson, J. und E. P. O'Reilly: *Electronic and atomic structure of amorphous carbon*. Physical Review B, 35:2946–2957, 1987.



- 
- [Rob92] Robertson, J.: *Mechanical properties and structure of diamond-like carbon*. Diamond and Related Materials, 1:397–406, 1992.
- [Rob02] Robertson, J.: *Diamond-like amorphous carbon*. Materials Science and Engineering R, 37:129–281, 2002.
- [Rot95] Roth, J. R.: *Industrial plasma engineering: Volume 1: Principles*. Institute of Physics Publ., Bristol, 1. Auflage, 1995.
- [SB05] Staryga, E. und G. W. Bąk: *Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films*. Diamond and Related Materials, 14:23–34, 2005.
- [SBZ<sup>+</sup>12] Sarakinos, K., A. Braun, C. Zilkens, S. Mráz, J.M. Schneider, H. Zoubos und P. Patsalas: *Exploring the potential of high power impuls magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films*. Surface and Coatings Technology, 206:2706–2710, 2012.
- [Sch53] Schmellenmeier, H.: *Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierte Gasatmosphäre*. Experimentelle Technik der Physik 1, 49, 1953.
- [SG10] Scherge, M. und S. Gorb: *Biological micro- and nanotribology: Nature's solutions*. Springer-Verlag, 1. Auflage, 2010.
- [SLF08] Sánchez-López, J. C. und A. Fernández: *Doping and alloying effects on DLC coatings*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 311–338. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [SS68] Striganov, A. R. und N. S. Sventitskii: *Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms*. IFI/Plenum, New York, 1. Auflage, 1968.
- [Sta05] Starke, P.: *Chemische Erosion verschiedener Kohlenstoff-Materialien durch Wasserstoff-Isotope in Niederdruckplasmen*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Augsburg, 2005.
- [Tho77] Thornton, J. A.: *High rate thick film growth*. Annual Review of Materials Science, 7:239–260, 1977.
- [TL04] Titantah, J. T. und D. Lamoén: *Technique for the  $sp^2/sp^3$  characterization of carbon materials. Ab initio calculation of near-edge structure in electron-energy-loss spectra*. Physical Review B, 70:075115–1–9, 2004.

- [Tre05] Treutler, C.: *Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems*. Surface and Coatings Technology, 200:1969–1975, 2005.
- [TSS<sup>+</sup>07] Thorwarth, G., B. Saldamli, F. Schwarz, P. Jürgens, C. Leiggenger, R. Sader, M. Haeberlen, W. Assmann und B. Stritzker: *Biocompatibility of doped diamond-like carbon coatings for medical implants*. Plasma Process. Polym., 4:364–368, 2007.
- [VAB03] Vidakis, N., A. Antoniadis und N. Bilalis: *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*. Journal of Materials Processing Technology, 143-144:481–485, 2003.
- [vBS07] Basshuysen, R. van und F. Schäfer: *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 4. Auflage, 2007.
- [VDI92] VDI 3198: *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung: CVD- und PVD- Verfahren*, Aug 1992.
- [VDI05] *VDI-Richtlinie 284: Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*. Verein Deutscher Ingenieure, 2005.
- [vdK08] Kolk, G. J. van der: *Wear resistance of amorphous DLC and metal containing DLC in industrial applications*. In: Donnet, C. und A. Erdemir (Herausgeber): *Tribology of diamond-like carbon films*, Seiten 484–493. Springer Science, 1. Auflage, 2008.
- [vK08] Keudell, A. von: *Einführung in die Plasmaphysik*. Vorlesungsskript, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [WBTW06] Weber, M., K. Bewilogua, H. Thomsen und R. Wittorf: *Influence of different interlayers and bias voltage on the properties of a-C:H and a-C:H:Me coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering*. Surface & Coatings Technology, 201:1576–1582, 2006.
- [WDD<sup>+</sup>07] Wang, Q., F. Doll, V. M. Donnelly, D. J. Economou, N. Sadeghi und G. F. Franz: *Experimental and theoretical study of the effect of gas flow on gas temperature in an atmospheric pressure microplasma*. Journal of Physics D, 40:4202–4211, 2007.

- [WE96] Wan, L. und R. F. Egerton: *Preparation and characterization of carbon nitride thin films*. Thin Solid Films, 279:34–42, 1996.
- [WPH98] Wu, W. J., T. M. Pai und M. H. Hon: *Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings*. Diamond and Related Materials, 7:1478–1484, 1998.
- [ZG81] Zum Gahr, K. H.: *Abrasiver Verschleiß metallischer Werkstoffe*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 5(57), 1981.



# Danksagung

All den Personen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit im Großen und im Kleinen unterstützt haben, möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen:

Prof. Dr. Bernd Stritzker für die Betreuung der Arbeit, sein offenes Ohr für Fragen und die Möglichkeit in unkomplizierter Weise die Geräte seines Lehrstuhls und der Universität Augsburg nutzen zu können.

Prof. Dr. Ursel Fantz für die Bereitschaft der Begutachtung sowie die Unterstützung bei theoretischen und praktischen Fragen zur Plasmaphysik.

Dr. Johann Schnagl für die Betreuung der Arbeit, die fachliche Diskussion und Anregung, die Bereitschaft auch unkonventionelle Messtechnik einzusetzen, sowie die Anleitung zur persönlichen Weiterentwicklung.

Der Abteilung „Vorentwicklung und Innovationsmanagement“ der BMW Group, insbesondere Prof. Dr. Karsten Stahl, Dr. Holger Ziegele, Dr. Evelyn Pross, Hugo Großlercher, Lisa Krell und Florian Gangauf für die Hilfe, Einweisung, allzeit gute Stimmung und angenehme Gemeinschaft sowie das Korrekturlesen.

Der Abteilung „Qualitäts- Management, Messtechnische Dienste, Technische Sauberkeit“ der BMW Group, vor allem Dr. Nigel Stothard und Stefan Ungar, für die gute Zusammenarbeit, die Herstellung immer neuer Schichten, die technische Unterstützung und die angenehme Atmosphäre.

Allen Mitarbeitern der Lehrstühle „Experimentalphysik IV“ und „Experimentelle Plasmaphysik“ der Universität Augsburg, der Arbeitsgruppe „Plasma- Material- Wechselwirkung“ des Max-Planck- Instituts für Plasmaphysik in Garching sowie der Gruppe „Tribologische Schichtsysteme“ des Fraunhofer- Instituts für Werkstoffmechanik in Freiburg für die fachliche Diskussion, die Unterstützung bei der Durchführung unterschiedlichster Experimente, die freundliche Aufnahme und dem Gewähren eines Einblicks in die variierenden Fachgebiete.

Den Mitarbeitern und Kollegen im BMWi- Projekt PEGASUS für die allzeit gute Zusammenarbeit und Hilfestellung bei unterschiedlichsten Fragestellungen.

Meiner Familie und meinen Freunden für Geduld, Zuspruch und Aufmunterung und meinem Mann Martin für alles.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Jasmin Antonie Seitz
Geburtsdatum	12. August 1982
Geburtsname	Martin
Geburtsort	Mindelheim
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Schulischer Werdegang

1989 - 1993	Grundschule St. Vitus, Nassenbeuren
1993 - 2002	Gymnasium Maristenkolleg, Mindelheim Naturwissenschaftlicher Zweig, Abschluss: Abitur

## Akademische und berufliche Ausbildung

2002 - 2004	Grundstudium der Physik, Universität Augsburg Abschluss: Vordiplom
2004 - 2005	Auslandssemester, Universitat de València, Spanien
2005 - 2008	Hauptstudium der Physik, Universität Augsburg Abschluss: Diplom
2008 - 2012	Doktorandin an der Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik IV Angestellte der BMW Group, München